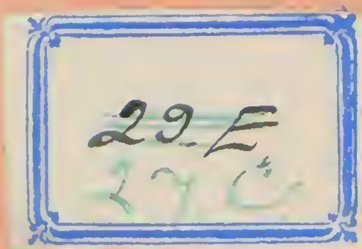
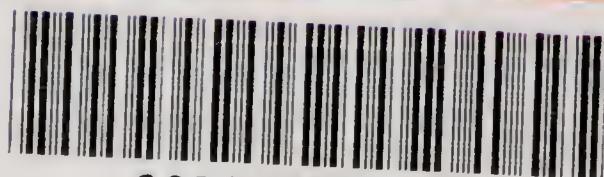
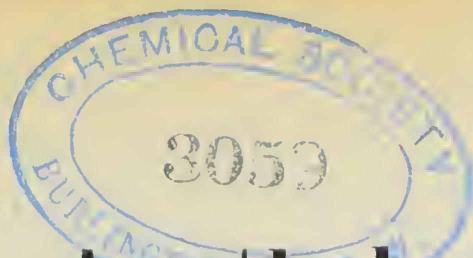


# CHEMISCHES APOTHEKERBUCH

VON

DR. ADOLF DUFLOS.




# Chemisches Apothekerbuch.

## Theorie und Praxis

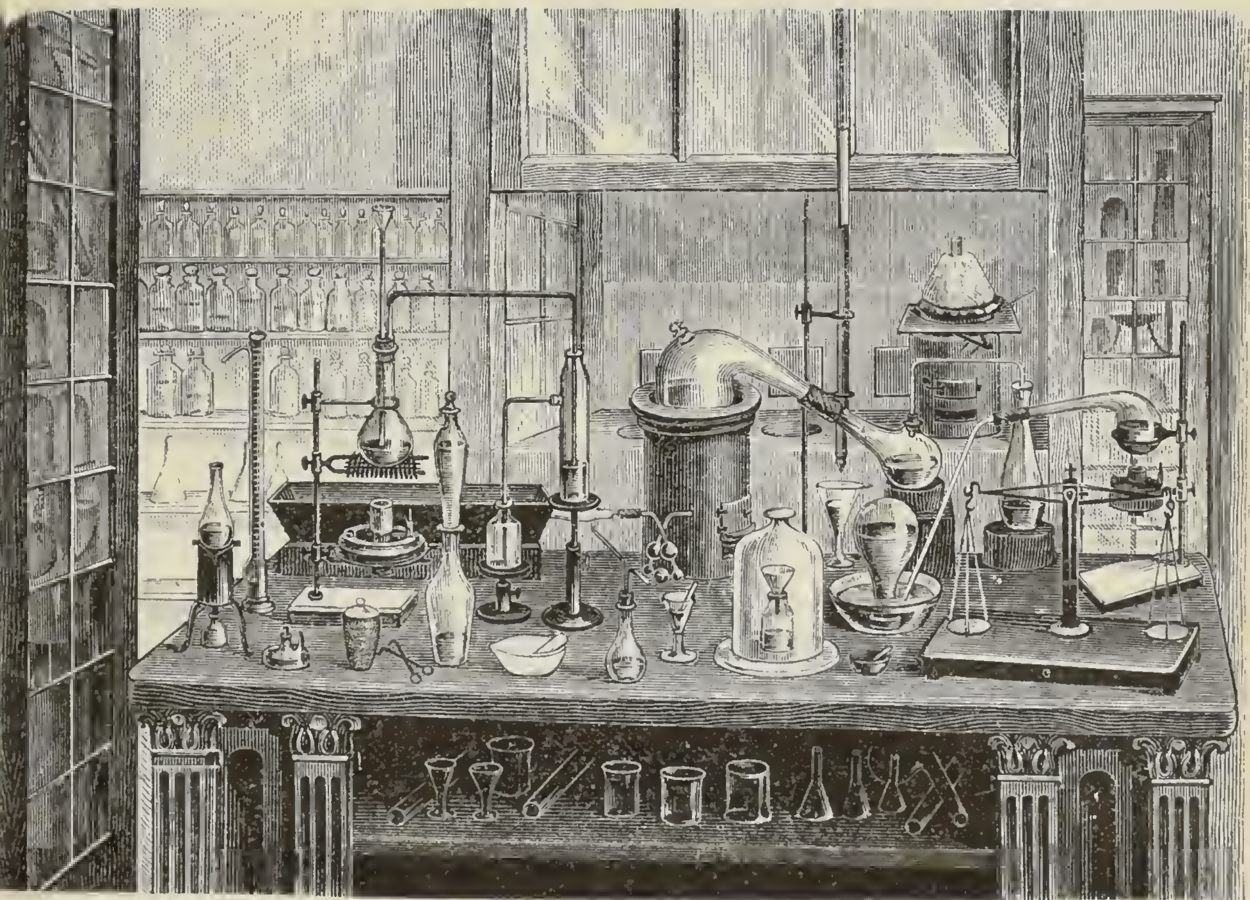
der in

pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch-, technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten.

Von

**Adolf Duflos,**

Dr. der Philosophie und Medicin, Königlichem Geheimen Regierungs-Rathe und Professor.



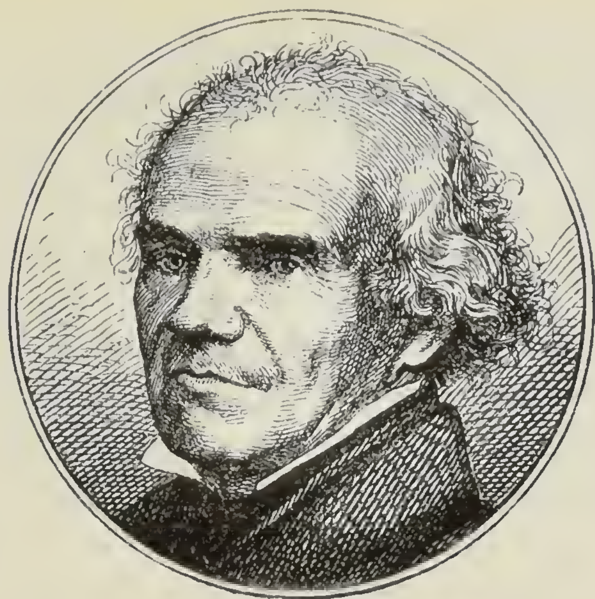
Sechste Bearbeitung.

**Mit Hülfstabellen für die Praxis im pharmaceutischen Laboratorium.**

Illustrirt durch 170 Holzschnitte, Spectraltafel und Portraitvignette des Verfassers.

Leipzig.
Ferdinand Hirt & Sohn.
1880.

Druck von Hundertstund & Pries in Leipzig.



Seinen geliebten Schülern und Fachgenossen
widmet dieses Werk als ein Vermächtniss

der Verfasser.

---

# Vorwort zur fünften Auflage.

Der vorliegenden neuen Bearbeitung des Chemischen Apothekerbuches liegt dieselbe Tendenz zu Grunde, welche der Verfasser in dem Vorworte zur früheren Ausgabe ausgesprochen, nämlich dem angehenden Pharmaceuten als Leitfaden bei seinen akademischen und Privat-Studien, dem praktischen Apotheker als Führer und Rathgeber bei seinen chemischen Arbeiten zu dienen.

Die Einrichtung ist dieselbe geblieben; doch hat sich der Verfasser bemüht, alle innerhalb der letzten zehn Jahre durch die Forschungen der rastlosen Bearbeiter des chemischen Theils der Naturwissenschaft gewonnenen neuen Erkenntnisse, besonders auf dem Felde der organischen Chemie, so weit es der oben ausgesprochenen Bestimmung des Buches entsprach, diesem in fasslicher Weise einzuverleiben. Ganz besonders haben den Verfasser in dieser Beziehung die Erfahrungen geleitet, welche er im Verlaufe seines vieljährigen Lehramtes zu machen Gelegenheit gehabt. Aber auch in Bezug auf die Praxis hat das Werk wesentliche Erweiterungen erfahren, insofern

als keine diese berührende und vom Verfasser als beachtenswerth erkannte, sowohl fremde, als eigene neue Erfahrung unberücksichtigt geblieben ist. Dasselbe ist auch in Bezug auf die innerhalb der letzten zehn Jahre erschienenen neuen Pharmakopöen (*Pharm. bor. ed. VII, Pharm. Germaniae, helvet., brit., gall., ruthen.*) geschehen.

Um den für diese Erweiterungen nothwendigen Raum ohne übermässige Vermehrung der Bogenzahl zu gewinnen, hat der Druck eine compressere Einrichtung, eine grössere Uebersicht gewährend, gleichzeitig auch die Benutzung bei Arbeiten im Laboratorium erleichternd erfahren, und ausserdem sind auch die einzelnen Paragraphen, welche von der Prüfung der einzelnen Präparate auf Aechtheit und Güte handeln, kürzer abgefasst und wegen des Specielleren auf die von demselben Verfasser in dritter Auflage herausgegebene Schrift: Die Prüfung chemischer Arzneimittel *) verwiesen worden. Dagegen ist der der anorganischen chemischen Analyse gewidmete Theil nicht allein unverkürzt geblieben, sondern überdem auch mit verschiedenen der Erfahrung entnommenen Zusätzen vermehrt worden, und nur der Abschnitt, welcher speciell von der forensischen Ausmittelung der Gifte handelt, ist in dieser neuen Ausgabe weggeblieben. Einerseits, weil der Gegenstand in der pharmaceutischen Praxis doch nur eine beschränkte Anwendung findet, andererseits, weil der Verfasser diesem Theile der chemischen Analyse eine ausführlichere und vollständigere Bearbeitung gewidmet hat, welche gleichzeitig mit dem vorliegenden Buche in demselben Format wie die eben genannte Schrift unter dem Titel: Die Prüfung chemischer Gifte **) etc., erschienen ist.

Vorstehende einleitende Worte sind von der Stätte aus datirt, wo der unterzeichnete Verfasser vor nunmehr länger als 50 Jahren seine pharmaceutische Laufbahn begonnen, und wohin sich derselbe am Abende seines Lebens zurückgezogen hat, nachdem körperliche Leiden ihn genöthigt, seine durch 25 Jahre ausgeübte akademische Lehrthätigkeit zu beenden. Das vorliegende Werk, gleichfalls auch der

---

*) Erschien inzwischen in 4. Auflage unter dem geänderten Titel: Die chemischen Präparate der neuen Reichspharmakopöe.

**) Diese ältere Schrift ist nur noch in wenigen Exemplaren vorhanden, in erweiterter Form ist dieselbe neu erschienen als „Zweiter Ergänzungsband zum Apothekerbuch“ unter dem Titel: Handbuch der angewandten gerichtlich-chemischen Analyse der chemischen Gifte. Ueber Preise dieser Bücher, sowie die übrigen Werke des Verfassers geben Seite 339—341 Auskunft.

Schlussstein der schriftstellerischen Thätigkeit des Verfassers, möge unter seinen zahlreichen, im deutschen Vaterlande allerwärts zerstreuten pharmaceutischen Freunden und Schülern eine günstige Aufnahme finden, letzteren auch zur freundlichen Erinnerung an den ehemaligen Lehrer dienen, und ihnen ein Mittel sein, dessen mündliche Worte den eigenen Jüngern zugänglich zu machen. Eine Menge neuer, in den Text eingedruckter Holzschnitte, für deren Beigabe ich dem mir eng befreundeten Verleger zu grossem Danke verpflichtet bin, wird dazu dienen, die bei den Vorlesungen vorgeführten und benutzten Apparate zu veranschaulichen und deren Construction dem Principe nach und nach Maassgabe der zu Gebote stehenden Mittel zu erleichtern.

Annaberg im Erzgebirge, am 8. Juni 1867.

**Dr. Adolf Duflos.**

---

# Vorwort zur sechsten Auflage.

Gegen alles Erwarten meinerseits ist es mir doch beschieden, eine abermalige Bearbeitung des Chemischen Apothekerbuchs der Oeffentlichkeit zu übergeben. Der Verfasser ist in dieser sechsten Ausgabe den in dem vorstehenden Vorworte zur fünften Ausgabe ausgesprochenen Grundsätzen treu geblieben und hat sich bemüht, den innerhalb eines nahhin zwölfjährigen Zeitraums bekannt gewordenen neueren chemischen Forschungen und deren Ergebnissen, so weit diese die Pharmacie berühren, Rechnung zu tragen. Derselbe hat sich aber dabei von solchen problematischen Theorien und darauf sich gründenden, den Thatsachen nicht entsprechenden Nomenclaturen fern gehalten, welche nur dazu angethan sind, den Jünger der Pharmacie zu verwirren und das Studium der Chemie zu erschweren. Die Kenntnissnahme dieser Theorien bleibt nach gewonnener Kenntniss der feststehenden Thatsachen und durch Uebung erlangter Fähigkeit zur Ausführung der nöthigen Operationen einer späteren Zeit vorbehalten, so weit ohne Beeinträchtigung der anderweitigen Studien die nöthige Musse dazu vorhanden ist. Der Verfasser hat es jedoch nicht unterlassen, wo solches wünschenswerth, die auf diese neuere Anschauungsweise sich beziehenden modernen Formeln beizufügen.

Bei Besprechung der aufgenommenen chemischen Präparate, deren Darstellung, gesetzmässiger Beschaffenheit, Erkennung und Prüfung, ist zunächst die deutsche Reichspharmakopöe in Betracht genommen, nächstdem aber auch der vorkommenden Abweichungen fremder Pharmakopöen Erwähnung geschehen. Ferner haben auch solche Präparate, welche, obwohl von der Reichspharmakopöe nicht aufgenommen, in letzter Zeit in arzneilicher Beziehung eine mehr oder weniger begründete Wichtigkeit erlangt haben, in Bezug auf Darstellung, Erkennung und Prüfung die nöthige Erörterung gefunden; ebenso auch gewisse chemische Producte, welche zwar ohne arzneiliche Anwendung, aber nach gewissen Richtungen hin pharmaceutisches Interesse, somit auch Kenntnissnahme beanspruchen. Endlich hat es auch der Verfasser nicht unterlassen, bei den citirten neueren Forschungen und deren Ergebnissen die Quellen, woher solche entnommen, an den betreffenden Stellen mitzutheilen.

So möge denn dieser neuen Bearbeitung des Chemischen Apotkekerbuchs eine gleich freundliche Aufnahme wie den früheren zu Theil werden und dieselbe den jüngeren Fachgenossen den vom Verfasser beabsichtigten Nutzen gewähren.*)

Im October 1879.

**A. D.**

---

*) Die am Schlusse des Buches gegebenen Berichtigungen wolle man von vornherein in Betracht ziehen und an den betreffenden Stellen vermerken.

# Uebersicht des Inhalts.

## I. Chemische Grundbegriffe.

# II. Angewandte Chemie.

## *A.* Ametalle.

## *B.* Metalle.

## V. Alphabetische Uebersicht der vorkommenden deutschen und lateinischen Benennungen.

# UEBERSICHT

der in den Text des vorliegenden Werkes aufgenommenen Abbildungen.

# I.

# CHEMISCHE GRUNDBEGRIFFE.

# Chemische Grundbegriffe.

§ 1. Die Chemie ist ein Theil der allgemeinen Naturwissenschaft; sie hat zur Aufgabe, die verschiedenen Stoffe, welche die wägbare Grundlage unserer Erde und alles dessen, was damit im Zusammenhange steht, bilden, ihrem inneren Wesen nach kennen zu lehren, zu diesem Zwecke die mannigfaltigen Veränderungen zu erforschen, welche diese Stoffe unter dem Einflusse der sogenannten Imponderabilien (Licht, Wärme und Elektricität, welche selbst, wie zahlreiche neuere scharfsinnige Untersuchungen zur Evidenz nachgewiesen, nur verschiedene Arten von in einander überführbaren Bewegungserscheinungen sind), als auch der wechselseitigen Berührung (chemische Affinität) erleiden, endlich die Verhältnisse und Gesetze zu ergründen, unter und nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen.

Definition und Gegenstand der Chemie.

§ 2. Je nach den besonderen Zwecken, welche man bei diesem Studium der irdischen Körper verfolgt, wird auch die Chemie mit besonderen näheren Bezeichnungen belegt. Als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst und die chemischen Besonderheiten der Stoffe ohne Berücksichtigung einer ausserhalb der Wissenschaft liegenden Anwendung angiebt, führt sie den Namen der reinen oder auch theoretischen Chemie. Insofern aber einzelne Theile derselben dazu dienen, andere Wissenschaften aufzuhellen, wird sie angewandte oder praktische Chemie genannt, und es erhalten dann die einzelnen Theile die Namen physikalische, mineralogische, physiologische, medicinische Chemie u. s. w.

Pharmaceutische oder pharmakologische Chemie wird sie genannt, wenn die Körper, welche zur Betrachtung kommen, vorzugsweise solche sind, die entweder mittelbar oder unmittelbar zu Heilzwecken benutzt werden.

Aufgabe der pharmaceutischen Chemie.

Welche besondere Zwecke man übrigens bei dem Studium der Chemie verfolge, immer ist es nothwendig, vor Allem die chemischen und zum Theil auch die physikalischen Verhältnisse der Luft und des Wassers, als der wichtigsten unter den natürlichen Körpern, nach allen Seiten hin so viel wie möglich kennen zu lernen, insofern als diese Verhältnisse der wesentliche Mittelpunkt sind, um welchen alle wichtigeren, den Bestand des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde bedingenden, chemischen Vorgänge sich ordnen.

## Die Luft und deren Bestandtheile.

*Der luftförmige Aggregatzustand.*

§ 3. Man bezeichnet mit dem Namen atmosphärische Luft oder auch Luft schlechthin den durchsichtigen Dunstkreis, welcher die Erde umgiebt und vermöge seiner Schwere deren Bewegungen theilt, mit derselben gleichsam nur einen Körper ausmachend. Die Luft ist der Repräsentant des luftförmigen Aggregatzustandes, welcher noch vielen anderen irdischen Stoffen eigenthümlich ist, und deren durch diesen Aggregatzustand bedingte charakteristischeste Eigenthümlichkeit darin besteht, nach allen Seiten hin ausdehnsam zu sein, d. h. jeden gegebenen Raum nach allen Seiten hin zu erfüllen, mag die Menge des Körpers noch so klein und der Raum noch so gross sein. Man nennt diese Körper daher expansibel (ausdehnsam) und auch elastisch-flüssig.

*Gase und Dämpfe.*

Man unterscheidet unter den luftförmigen Körpern Gase und Dämpfe, und bezeichnet mit letzterem Namen gewöhnlich nur solche expansibele Flüssigkeiten, deren Dichtigkeit bei unverändert bleibender Temperatur durch Vermehrung des Druckes keine Zunahme erleidet, weil im Verhältnisse zu diesem vermehrten Drucke ein Theil von dem Dampfe tropfbar flüssig wird. Bei den Gasen dagegen nimmt die Dichtigkeit in gradem Verhältnisse mit dem Drucke zu (Mariotte'sches Gesetz), wenigstens innerhalb gewisser Grenzen.

Manche Gase lassen sich durch sehr verstärkten Druck, durch Zusammenpressung, ebenso auch durch starke Erkältung, durch Wärmeentziehung, noch leichter durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel verflüssigen (zuerst von Faraday nachgewiesen), und werden aus dem Grunde verflüssigbare oder auch unbeständige Gase genannt, zum Gegensatze solcher Gase, bei denen eine solche Verflüssigung unter gleichen Verhältnissen nicht gelungen war und welche daher beständige Gase genannt wurden. Zu den ersteren, welche auch am raschesten vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, gehören unter anderen Chlorgas, Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu den letzteren Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas. Doch auch in Betreff dieser letzteren Gase ist es in jüngster Zeit R. Pictet in Genf und Cailletet in Paris gelungen, durch Anwendung ausserordentlich comprimirender und abkühlender Mittel und geeigneter Apparate die Verflüssigbarkeit nachzuweisen, daher dem Ausdrucke beständige Gase keine absolute Bedeutung beizulegen.

Chlorgas wird bei 0° durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei + 12½° C. durch einen Druck von 8½ Atmosphären flüssig. Ammoniakgas wird bei + 11° C. durch einen Druck von 6 Atmosphären und bei — 40° C. unter gewöhnlichem Luftdruck flüssig. Chlorwasserstoffgas wird bei — 30° C. und einem Drucke von über 10 Atmosphären, Kohlensäuregas unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 50° C., unter einem Drucke von 60 Atmosphären bei + 12½° C. flüssig. (Niemann.)

*Die Dichtigkeit der Luft ist verschieden nach der Grösse des Drucks.*

§ 4. Die Dichte der atmosphärischen Luft in trockenem Zustande und bei unverändert bleibender Temperatur steht, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, in gradem Verhältnisse zu dem Drucke, dem sie unterliegt, oder, mit anderen Worten: der Raum, den ein gegebenes Gewicht Luft einnimmt, ist um so kleiner, je grösser der darauf lastende Druck. Es müssen daher, die atmosphärische Luft als ein Ganzes betrachtet, die unteren Schichten derselben dichter sein, d. h. in einem gegebenen

Volum mehr wiegende Theile einschliessen, als die oberen, da erstere den Druck dieser letzteren zu ertragen haben. Am Spiegel des Meeres wird somit auf der Oberfläche der Erde die atmosphärische Luft am dichtesten sein. In der Höhe von ungefähr 6000 Meter hat die Luft nur noch die Hälfte der Dichte, wie im Niveau des Meeres.

Das Barometer.

Man misst den Luftdruck und erkennt die Schwankungen, denen derselbe je nach der Höhe und Breite des Orts und in Folge von Winden und anderen meteorischen Ursachen unterworfen ist, mittelst des Barometers, d. h. durch die verschiedene Höhe der Quecksilbersäule, der jener Druck das Gleichgewicht hält. In Deutschland bei $45^0$ Breite wird dieser am Spiegel des Meeres gewöhnlich zu 28 pariser Zoll = 336 pariser Linien = 760 Millimeter (ganz genau = 757,96) angenommen und diese Höhe der Quecksilbersäule im Barometerrohre als normaler Barometerstand bezeichnet.

Um den Atmosphärendruck in Gewicht, oder umgekehrt Gewicht in Atmosphärendruck zu übersetzen, hat man zu merken, dass eine Quecksilbersäule von $760^{mm}$ Höhe für je

Betrag des Drucks der Luft in Gewicht.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 □Centimeter | Grundfläche | wiegt | 1,0337 | Kilogr. | (= 1033,7 Grm.) |
| 1 □Decimeter | „ | „ | 103,3700 | „ | |
| 1 □Meter | „ | „ | 10337,0000 | „ | |
| 1 Pariser □Linie | „ | „ | 0,0527 | „ | (= 52,7 Grm.) |
| 1 „ □Zoll | „ | „ | 7,5884 | „ | (= 7588, 4 Grm.) |
| 1 „ □Fuss | „ | „ | 1092,7000 | „ | |
| 1 Preuss. □Zoll | „ | „ | 7,0000 | „ | (= 14 neue pr. Pfd.) |

Es übt somit die atmosphärische Luft auf jeden preussischen Quadratzoll von der Erdoberfläche einen Druck von 14 Pfund, auf jeden preussischen Quadratfuss einen Druck von 2016 Pfund aus. Wird die gesammte Oberfläche des menschlichen Körpers durchschnittlich zu 1 □Meter (= 10,152 preussische □Fuss) angenommen, so ist unter dieser Voraussetzung der Gesammtdruck, den ein erwachsener Mensch zu tragen = 20466 neue Pfund. Fällt das Quecksilber im Barometerrohre um 10 Millim., so nimmt dieser Druck um 284 Pfund ab.

Der Betrag des atmosphärischen Drucks nimmt natürlicherweise ab in dem Maasse, als man sich über dem Niveau des Meeres erhebt. Auf hohen Bergen ist also die Quecksilbersäule im Barometerrohre weniger hoch, als am Fusse derselben, da die unterhalb der Bergesspitze befindliche Luftsäule zu dem Drucke auf das Barometer nicht mehr beiträgt. Auf dem Brocken z. B., bei einer Höhe von 3650 Fuss, steht das Quecksilber im Barometerrohre auf $24\frac{1}{2}$ Zoll, auf der Schneekoppe bei einer Höhe von nahe 5000 Fuss auf $23\frac{1}{2}$ Zoll, auf dem St. Bernhard bei 7650 Fuss Höhe auf 21 Zoll, auf dem Aetna bei 10300 Fuss Höhe auf 19 Zoll, auf dem Montblanc bei 14650 Fuss auf 16 Zoll, auf dem Chimboraço bei 20100 Fuss auf $12\frac{5}{6}$ Zoll. Auf diesem Verhältnisse beruht daher auch die Anwendung des Barometers zum Höhenmessen, worüber in den physikalischen Lehrbüchern das Nähere sich angegeben findet.

Absolutes Gewicht der Luft.

§ 5. Das absolute Gewicht der Wasser- und kohlensäurefreien Luft beträgt bei $0^0$ und 28 Zoll Barometerstand für

1 preuss. Kubikzoll 0,3799 preuss. Grane oder 0,02313 Grm.,
1 „ Kubikfuss 656,47 „ „ „ 39,980 „

1000 K.-C. wiegen nach den neuesten Wägungen von Regnault bei $0^0$ und $760^{mm}$ Barometerstand 1,2932 Grm. Es ist folglich die Luft sehr nahe 770mal leichter als Wasser von + $4^0$ und 10500mal leichter als Quecksilber von $0^0$. An Orten, welche über dem Meeresspiegel erhaben sind, beträgt das absolute Gewicht desselben Luftvolums aus dem im vorgehenden § angegebenen Grunde weniger, und zwar um so weniger, je höher der Ort, oder, was dasselbe ist, je niedriger der Barometerstand.

An unterhalb des Meeresniveau gelegenen Orten, z. B. in tiefen Schachten, findet das umgekehrte Verhältniss statt. Ganz ähnlich verhält es sich mit allen übrigen gasförmigen Körpern, daher es ganz unerlässlich ist, bei allen Bestimmungen des absoluten Gewichts eines bestimmten Volums eines derartigen Stoffes den Barometerstand zu berücksichtigen.

Um zu erfahren, welchem Volum bei einem andern Barometerstande, als dem zur Zeit herrschenden, ein bei letzterem gewogenes Luftvolum entspricht, hat man nur nöthig, das vorhandene Volum mit dem herrschenden Barometerstande zu multipliciren und das Product mit dem Barometerstande, auf welches man das Volum reduciren will, zu dividiren. Z. B.

Welchem Volum bei 760$^{mm}$ Barometerstand entsprechen 8212,6 K.-C. Luft bei 754$^{mm}$?

$$\frac{8212,6 \times 754}{760} = 8147,8 \text{ K.-C.}$$

Welchem Volum bei 754$^{mm}$ entsprechen 1000 K.-C. Luft bei 760$^{mm}$?

$$\frac{1000 \times 760}{754} = 1007,957 \text{ K.-C.}$$

Wenn 1000 K.-C. Luft bei 760$^{mm}$ Barometerstande 1,2932 Grm. wiegen, wie viel wiegt dasselbe Luftvolum bei 754$^{mm}$?

$$\frac{1,2932 \times 1000}{1007,957} = 1,283 \text{ Grm.}$$

Die Dichtigkeit der luftförmigen Körper ist ferner abhängig von der Temperatur.

§ 6. Einen ähnlichen verändernden Einfluss auf das absolute Gewicht eines bestimmten Volums atmosphärischer Luft, überhaupt jeder Luftart, übt ausserdem auch die Temperatur-Zu- oder Abnahme aus. Alle Körper, somit auch die luftförmigen, erleiden durch Zuführung von Wärme, Temperaturerhöhung, eine Ausdehnung, durch Wärmeentziehung, Temperaturerniedrigung, eine Zusammenziehung, oder, mit anderen Worten, es sind in zwei gleich grossen Volumen einer und derselben Luft von verschiedener Temperatur ungleiche Gewichtsmengen wiegender Theile enthalten. Diese durch Wärme veranlasste Volumvergrösserung ist bei luftförmigen Körpern grösser als bei flüssigen, bei diesen letzteren grösser als bei festen. So werden z. B.

1000 K.-Zoll Luft von 0$^0$ durch Erwärmung bis 100$^0$ zu 1366 K.-Zoll.
„ „ Wasser „ „ „ „ „ „ „ 1043 „
„ „ Eisen „ „ „ „ „ „ „ 1004 „

Es beträgt somit der Ausdehnungsbetrag der Luft beim Erwärmen von 0$^0$ bis 100$^0$ fast $^1/_3$, beim Wasser dagegen nur $^1/_{22}$, beim Eisen gar nur $^1/_{250}$ von dem Volum bei 0$^0$. Zwischen den luftförmigen Körpern einerseits und den flüssigen und festen anderseits zeigt sich hierbei ausserdem noch der wesentliche Unterschied, dass der Betrag der Ausdehnung für gleiche Temperaturabstände bei allen gasförmigen Stoffen derselbe, bei den flüssigen und festen dagegen je nach der Art verschieden ist. Es beträgt nämlich der Ausdehnungsbetrag der Gase, wie verschieden dieselben auch seien, für jeden Grad des 100theiligen Thermometers sehr nahe $^1/_{274}$ des Umfangs bei 0$^0$, d. h. 274 K.-Zoll irgend einer Luftart bei 0$^0$ dehnen sich bei + 1$^0$ auf 275, bei + 2$^0$ auf 276 und bei + 100$^0$ auf 374 K.-Zoll aus, und ihr Volum ist somit bei + 274$^0$ verdoppelt, bei 548$^0$ verdreifacht, u. s. w. Umgekehrt ziehen sich 274 Volume irgend eines Gases bei 0$^0$ für jeden Grad Temperaturerniedrigung um 1 Volum zusammen. Es dehnen sich somit 274 Maass Luft von 0$^0$ durch Erwärmung bis 30$^0$ zu 304 Maass aus, und ziehen sich durch Abkühlung bis — 20$^0$ auf 254 Maass zusammen.

Mit Zugrundelegung dieser Erfahrung lässt sich das Volum eines bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Gases leicht auf das Volum reduciren, welches es bei einer andern bestimmten Temperatur einnehmen würde. Z. B. — Reduction kälterer Luftvolume auf wärmere u. umgekehrt.

1000 Volume Luft bei — 14°, wie viel bei 0°?

$(274 - 14) : 274 = 1000 : x,$

folglich $x = \frac{274 \times 1000}{274 - 14} = 1053,8.$

1000 Vol. bei + 36°, wie viel bei 0°?

$(274 + 36) : 274 = 1000 : x,$

folglich $x = \frac{274 \times 1000}{274 + 36} = 884.$

1000 Vol bei + 27°, wie viel bei + 100°?

$(274 + 27) : (274 + 100) = 1000 : x,$

folglich $x = \frac{(274 + 100) \times 1000}{274 + 27} = 1242,5.$

1000 K.-C. Luft wiegen bei 0° 1,2932 Grmm., wie viel bei + 27°?

a) 1000 K.-C. bei 0°, wie viel bei + 27°?

$$\frac{(274 + 27) \times 1000}{274} = 1098,5 \text{ K.-C.}$$

b) 1109,3 K.-C. wiegen 1,2932 Grmm., wie viel 1000 K.-C.?

$$\frac{1,2932 \times 1000}{1098,5} = 1772 \text{ Grmm.}$$

1000 K.-C. Kohlensäuregas bei + 20° C. wiegen 1,8327 Grmm., wie viel bei 0°? (Bei welcher Temperatur das Gewicht von 1000 K.-C. Kohlensäuregas 1,977 Grmm. beträgt.)

a) 1000 K.-C. Kohlensäuregas bei + 20°, wie viel bei 0°?

$$\frac{274 \times 1000}{274 + 20} = 932 \text{ K.-C.}$$

b) 1000 K.-C. Kohlensäuregas bei 0° wiegen 1,977 Grmm., wie viel 932 K.-C.?

$$\frac{1,977 \times 832}{1000} = 1,843 \text{ Grmm.}$$

---

Aus dem Vorhergehenden geht ferner hervor, dass die Grösse der durch Temperaturzunahme bewirkten Ausdehnung für alle Gase nicht allein eine und dieselbe, sondern auch, innerhalb gewisser Grenzen, eine gleichförmige, d. h. mit der Temperaturzunahme proportional fortschreitende ist. Dieses ist, mit Ausnahme des Quecksilbers, bei den tropfbarflüssigen Körpern nicht der Fall, sondern die Ausdehnung nimmt bei diesen Körpern in viel rascherem Maasse zu als die Temperatur. In der That, dieselbe Gewichtsmenge Quecksilber, welches bei 0° den Raum von 1000 K.-Z. einnimmt, erfüllt bei — Der Betrag der Ausdehnung durch die Wärme ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 50° | den Raum | von | 1009 | K.-Z., |
| 100° | " | " | 1018 | " |
| 150° | " | " | 1027 | " |
| 200° | " | " | 1036 | " |

während dagegen dieselbe Menge Wasser, welche bei 0° den Raum von 1000 K.-Z. erfüllt, bei

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 25° | den Raum | von | 1002¾ | K.-Z., |
| 50° | " | " | 1011¾ | " |
| 75° | " | " | 1025½ | " |
| 100° | " | " | 1043 | " |

einnimmt.

Es dehnt sich somit, wie man aus Obigem ersieht, das Quecksilber innerhalb 0° und 100° für jeden Grad Temperaturzunahme gleichmässig um $^1/_{5550}$ von dem Volum aus, welches es bei 0° einnimmt. Es beruht hierauf ganz besonders dessen — ist bei Luftarten u. bei Quecksilber proportiona

der Temperaturzunahme. bequeme Anwendung zu Thermometern (Temperaturmesser), und ebenso auch der Umstand, dass die Abtheilungen am Quecksilberthermometer überall eine gleiche Länge zeigen, vorausgesetzt nämlich, dass das Rohr überall eine gleiche Weite habe. Was die Scala selbst am Thermometer anlangt, so sind bekanntlich drei verschiedene Arten davon im Gebrauche, welche nach den Physikern, von denen sie herrühren, benannt werden, nämlich die Scala von Réaumur*), von Celsius**) und von Fahrenheit.***) Am Réaumur'schen und am Celsius'schen Thermometer ist der Stand des Quecksilbers im Thermometerrohre, wenn letzteres im thauenden Eise taucht, mit $0^0$, am Fahrenheit'schen dagegen mit $+ 32^0$ bezeichnet; der Stand des Quecksilbers, wenn das Thermometer bei 28'' Barometerstand in siedendem Wasser taucht, ist am Réaumur'schen Thermometer mit $+ 80^0$, am Celsius'schen mit $+ 100^0$, am Fahrenheit'schen mit $+ 212^0$ bezeichnet. Es ist somit der Raum zwischen Thaupunkt und Siedepunkt auf der Réaumur'schen Scala in 80, auf der Celsius'schen in 100, auf der Fahrenheit'schen in 180 Theile oder Grade getheilt, und dieselbe Theilung in gleicher Weise unter dem Thaupunkt und über dem Siedepunkt fortgesetzt; die unter 0 liegenden Grade werden mit minus (—), die Grade darüber mit plus (+) bezeichnet. Es sind demnach

Verschiedene Eintheilung der Thermometer-Scala.

$$x^0 \text{ R.} \times 1{,}25 = x^0 \text{ C.}; \frac{x^0 \text{ C.}}{1{,}25} = x^0 \text{ R.}; (x^0 \text{ R.} \times 2{,}25) + 32 = x^0 \text{ F.}$$

$$(x^0 \text{ C.} \times 1{,}8) + 32 = x^0 \text{ F.}; \frac{x^0 \text{ F.} - 32}{2{,}25} = x^0 \text{ R.}; \frac{x^0 \text{ F.} - 32}{1{,}8} = x^0 \text{ C.}$$

Der Nullpunkt an der Fahrenheit'schen Scala entspricht — $14{,}2^0$ R. und — $17{,}7^0$ C.

---

Die Dichtigkeit der wasser- und kohlensäurefreien atmosphärischen Luft bei $0^0$ C. und $760^{mm}$ Barometerstande wird als Maassstab zur Bestimmung der relativen Dichtigkeit der übrigen Luftarten unten ähnlichen äussern Verhältnissen genommen und = 1 gesetzt.

Die atmosphärische Luft ist nicht einfach.

§ 7. Die irdischen Körper sind entweder durch und durch gleichartig, oder sie sind zerlegbar in Theile, welche unter einander und von dem Ganzen, woraus sie abgeschieden worden, chemisch verschieden sind. Die ersteren nennt man einfache, die letzteren zusammengesetzte Körper. Zu diesen letzteren gehört die atmosphärische Luft. Sie ist in mehrere Luftarten oder Gase trennbar, welche rücksichtlich ihrer gesammten physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten wesentlich von einander abweichen, daher auch mit besonderen Namen belegt werden, nämlich: Sauerstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäuregas und Wasserdampf. Die beiden ersteren Gase, Sauerstoffgas und Stickstoffgas, sind in ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen am beständigsten, machen auch bei weitem den allergrössten Theil (nahehin $99\frac{1}{2}$ Proc.) der Luft aus und werden gewöhnlich aus diesem Grunde als die wesentlichen Gemengtheile der Luft bezeichnet, obwohl die übrigen für den Haushalt der Natur nicht minder wichtig und unentbehrlich sind.

Im Mittel enthalten 100 Raumtheile atmosphärischer Luft

| | | |
|---|---|---|
| 78,492 | R.-Th. | Stickgas |
| 20,627 | „ | Sauerstoffgas |
| 0,840 | „ | Wasserdampf |
| 0,041 | „ | Kohlensäuregas. |

Ausserdem sind auch innerhalb der atmosphärischen Luft, theils diffundirt theils suspendirt, mancherlei Arten von Ausdünstungsstoffen und aufgewirbelten

---

*) Geb. 1683 in La Rochelle. **) Geb. 1701 in Upsala. ***) Geb. 1686 in Danzig.

staubartigen Theilen anorganischen und organischen Ursprungs enthalten, welche je nach den örtlichen Verhältnissen sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr variiren können und wegen ihrer Geringfügigkeit nicht immer leicht fassbar sind. Endlich lässt sich auch darin, besonders im Regenwasser, eine sehr kleine Menge salpetrigsaures Ammon nachweisen, da, wie auf dem Wege des Experiments nachgewiesen werden kann, dieser Körper stets entsteht, wenn innerhalb eines feuchten Gemenges aus Sauerstoffgas und Stickgas elektrische Entladungen erfolgen oder Verbrennungsprocesse vor sich gehen.

---

## Vom Sauerstoffe.

§ 8. Sauerstoffgas ist derjenige Bestandtheil der Luft, dem diese ihre Eigenschaft, das Feuer und das Athmen der Menschen und Thiere zu unterhalten, verdankt, daher auch dessen Benennungen Feuerluft und Lebensluft. Die quantitative Prüfung der atmosphärischen Luft bezüglich ihres Sauertoffgehaltes wurde ursprünglich mit dem Ausdrucke Eudiometrie (Luftgütemessung) bezeichnet, weil man die Güte der Luft, d. h. deren Tauglichkeit zum Athmen, von deren quantitativem Sauerstoffgehalte wesentlich abhängig glaubte, und der zu solchen Untersuchungen dienende Apparat wurde daher auch Eudiometer genannt. Unter allen eudiometrischen Methoden hat besonders die, welche nach dem berühmten Physiker Alex. Volta die Volta'sche genannt wird, als eine sehr richtige sich bewährt, und hat auch in der That, nachdem sie zunächst durch Gay-Lussac und A. v. Humboldt und in neuester Zeit durch Bunsen sehr wichtige Vervollkommnungen erfahren, zu den genauesten Resultaten geführt. Es hat sich ergeben, dass die im Freien geschöpfte und von Wasser- und Kohlensäuregehalt befreiete Luft sehr nahe aus 21 Volumtheilen Sauerstoffgas und 79 Volumtheilen Stickstoffgas besteht, was in Gewichtstheilen ausgedrückt sehr nahe 23 Gewichtstheilen Sauerstoff und 77 Gewichtstheilen Stickstoff entspricht. Die im Fluss-, Regen- und Schneewasser aufgelöste Luft ist reicher an Sauerstoff, sie enthält davon 30 bis 32 Volumprocente. Sauerstoffgas, ein Bestandtheil der Luft

In der atmosphärischen Luft ist der Sauerstoff nur als Gemengtheil enthalten, wie sich aus ihrem Verhalten zum Licht und zum Wasser (vgl. § 39), und überhaupt aus der Gesammtheit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ergiebt (vgl. § 12), welche in vollkommener Uebereinstimmung mit denen stehen, die man aus den bekannten Eigenschaften des Sauerstoffgases und Stickstoffgases für ein Gemenge aus diesen beiden in dem Verhältnisse von 21 : 79 dem Volum nach a priori ableiten würde, was aber durchaus nicht der Fall sein könnte, wenn beide chemisch mit einander verbunden wären. Der Sauerstoff findet sich aber ausserdem noch in unzähligen anderen irdischen Körpern als chemischer Bestandtheil derselben vor, indem in der That Alles, was die Erdoberfläche bildet und bedeckt: Wasser, Mineralien, Pflanzen, Thiere und Menschen, diesen Stoff chemisch gebunden enthält, und zwar in so beträchtlicher Menge, dass man wohl annehmen kann, dass unsere Erde, so weit uns deren wägbare Masse bekannt ist, zum dritten Theile dem Gewichte nach aus Sauerstoff besteht. und vieler anderer Körper.

Wer es entdeckt hat.

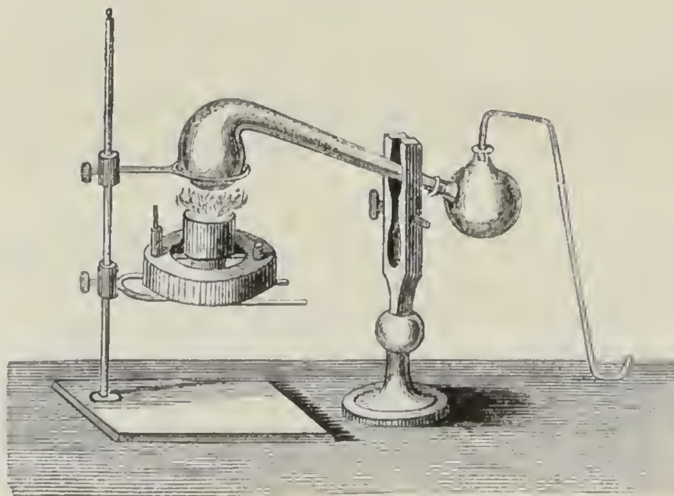
Nichtsdestoweniger kennt man aber den Sauerstoff als einen Körper eigenthümlicher Art erst seit dem Jahre 1774. Priestley (d. 1. August 1774), Scheele und Lavoisier machten fast gleichzeitig und unabhängig von einander diese wichtige Entdeckung. Ganz besonders war es aber Lavoisier (geb. 1743 und gest. unter Robespierre's Henkerbeil 1794), welcher die Beziehungen des atmosphärischen Sauerstoffes zum Verbrennungs- und Athmungsprocesse richtig erkannte und auf diese Erkenntniss eine neue Theorie des Verbrennungsprocesses, überhaupt eine ganz neue Anschauungsweise der chemischen Vorgänge gründete, welche, weil sie der bis dahin herrschenden phlogistischen Lehre von Stahl entgegengesetzt war, mit dem Namen der antiphlogistischen bezeichnet wurde.

Bereitung von Sauerstoffgas.

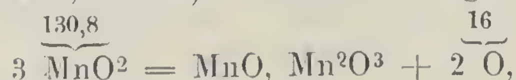
§ 9. Zur Gewinnung von reinem Sauerstoffgase kann man sich nach dem Vorgange von Lavoisier I. des rothen Quecksilbers (Quecksilberoxyd) bedienen, mit geringeren Kosten aber II. des Braunsteins und III. des chlorsauren Kalis.

I. 108 Quecksilberoxyd, ausgedrückt durch HgO, liefern beim Erhitzen bis 400° C. oder etwas darüber 8 Sauerstoff; 108 Decigrm. also 8 Decigrm. oder, den unvermeidlichen Verlust eingerechnet, ½ Liter. Die Erhitzung kann bei Verwendung von 108 Decigrm. Quecksilberoxyd in einer Retorte von etwas dickem Glase über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge (Fig. 1)., bei grösserer Menge in einer mit einem Drahtnetze umgebenen tubulirten Porcellanretorte über Kohlenfeuer oder der Gaslampe geschehen. Das reducirte Quecksilber sammelt sich in der tubulirten Vorlage, deren Abführungsrohr innerhalb einer Wasser enthaltenden tiefen Schaale unterhalb der Wasserfläche ausmündet. Das in Blasen aufsteigende Gas wird in eine umgestülpte mit Wasser gefüllte Flasche (vgl. Fig. 2) von angemessenem räumlichen Inhalt aufgefangen, welche nach Abfluss allen Wassers noch unterhalb des Wassers mit einem paraffingetränkten Korke verstopft wird.

Fig. 1.



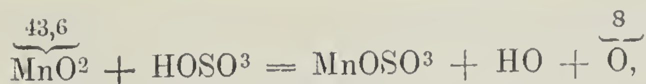
II. Der reinste Braunstein oder das Manganhyperoxyd, ausgedrückt durch $MnO^2$ (= 43,6), giebt in starker Glühhitze ⅓ seines Sauerstoffes ab und wird in Manganoxydoxydul ($MnO$, $Mn^2O^3$) verwandelt, folglich:



$$3\,\overbrace{MnO^2}^{130,8} = MnO,\ Mn^2O^3 + 2\,\overbrace{O}^{16},$$

d. h. die Aequivalentenzahlen als Gramme genommen, es geben 130,8 reinsten Manganhyperoxyds in starker Glühhitze 16 Grm. (nahehin 11 Liter) Sauerstoffgas. Die Erhitzung wird bei Verwendung von 500 bis 600 Grm Hyperoxyds in einer schmiedeeisernen Flasche mit eingepasstem eisernen Rohre über Kohlenfeuer vorgenommen.

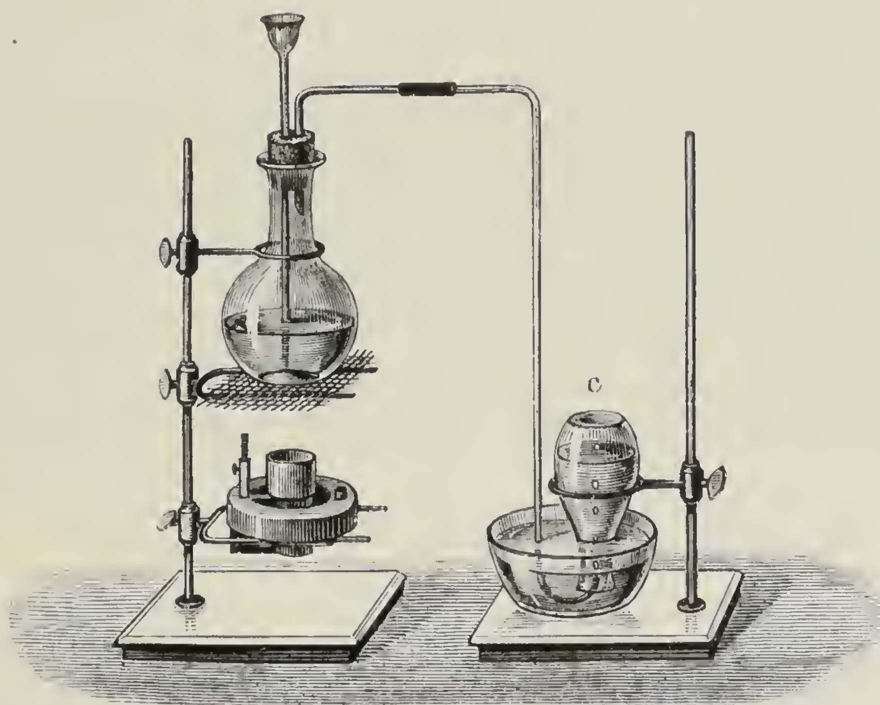
Dasselbe Manganhyperoxyd giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffes ab und geht in schwefelsaures Manganoxydul ($MnOSO^3$) über, folglich



$$\underbrace{MnO^2}_{43,6} + HOSO^3 = MnOSO^3 + HO + \underbrace{O}_{8},$$

d. h. es liefern in dieser Weise behandelt 43,6 Grm. Manganhyperoxyd 8 Grm. = $5\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoffgas. Man bedient sich eines dem in Fig. 2. vorgestellten ähnlichen Apparats, doch wird hier die Trichterröhre durch ein einfaches kurzes Rohr ersetzt, dessen innerer Theil sogleich unter dem Stöpsel ausmündet, der äussere längere Theil aber in eine feine verschlossene Spitze ausgezogen ist, welche man, sobald die Gasentwickelung aufhört, abbricht, um jedenfalls vor allem Zurücksteigen von Flüssigkeit gesichert zu sein.

Fig. 2




Die Schwefelsäure wird zuvor mit $\frac{1}{3}$ Wasser dem Gewichte nach verdünnt, auch etwas reichlich angewandt. — Aehnlich dem Manganhyperoxyd verhält sich Chromsäure und kann zu gleichen Zwecken in Form von rothem chromsauren Kali dem erstern substituirt werden (vgl. § 290).

Noch ein drittes Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoffgas in grossem Maassstabe, zwar auch unter Mitwirkung von Manganhyperoxyd, wo aber die atmosphärische Luft das sauerstoffliefernde Material ist, hat neuerdings Tessié du Mothay in Anwendung gebracht. Es beruht 1) auf dem eigenthümlichen Verhalten der Manganoxyde zu Natronhydrat in der Glühehitze beim Zutritte atmosphärischer Luft, wobei unter Austritte von Wasser und Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs mangansaures Natron ($NaO\ MnO^3$) entsteht, ferner 2) auf dem Uebergang dieses letztern Salzes beim Glühen in einem Strome Wasserdampfes in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, und in ein Gemeng von Natronhydrat und Manganoxyd ($Mn^2O^3$), endlich 3) auf der Zurückführung dieses letztern Gemenges in mangansaures Natron durch abermaliges Glühen in einem Strome atmosphärischer Luft, und so fort (vgl. Dingler's Journ. B. 184. S. 522 u. B. 186. S. 230).

III. Das chlorsaure Kali, ausgedrückt durch $KO, ClO^5 = 122{,}7$, giebt bis über $400^0$ erhitzt allen Sauerstoff ab und wird zu Chlorkalium ($KCl = 74{,}7$), folglich

liefern, obige Zahlen als Decigramm genommen, 122,7 Decigrm. chlorsaures Kali 48 Decigrm. (über 3 Liter) Sauerstoffgas (vgl. § 212).

In pharmaceutischen Laboratorien wird man zur Herstellung von Sauerstoffgas am zweckmässigsten immer des chlorsauren Kalis sich bedienen. Bei Anwendung von 10—15 Grm. des Salzes kann die Operation in einer kleinen Glasretorte (Fig. 1) über der Weingeistlampe vorgenommen werden. Grössere Mengen (20—30 Grm. und darüber) behandelt man am besten in einer Porcellanretorte mit Tubus und eingeschliffenem Stöpsel und mit einem Netze von feinem Eisendraht umgeben über Kohlenfeuer oder einer grösseren Weingeist- oder Gaslampe, mischt aber vorher das wohl getrocknete Salz mit nahehin dem gleichen Volum selbst bereiteten und nachträglich ausgeglüheten groben Braunsteinpulvers und erhitzt das Gefäss allmälig bis nahe zum Glühen, wobei wohl darauf zu sehen, dass der Hals der Retorte etwas nach abwärts geneigt sei. Die Gasentwickelung beginnt sehr bald und ist in kurzer Zeit vollendet. Man nimmt das Abzugsrohr, welches am zweckmässigsten aus zwei mittelst eines Stückchens Kautschuckrohrs mit einander verbundenen Theilen besteht, aus dem Wasser heraus, mit der Vorsicht, dass nichts von letzterem in die Retorte aufsteige, und lässt langsam erkalten. Nachdem dies geschehen, kann der darin befindliche Rückstand (ein Gemenge aus Chlorkalium und Braunstein) mittelst eines starken Eisendrahts leicht herausgeschafft werden. Der Zusatz von Braunstein bei diesem letztern Verfahren hat nur zum Zwecke, durch Vervielfältigung der Berührungspuncte die Gasentwickelung zu beschleunigen und die Bildung einer zusammenhängenden Kruste von Chlorkalium zu verhindern. — Man darf, wie erwähnt, keinen käuflichen gemahlenen Braunstein anwenden, einestheils weil zu fein, anderntheils weil derselbe, wie schon vorgekommen, kohlige Beimischungen enthalten könnte, welche bei solcher Verwendung eine gefährliche Explosion veranlassen würden. Ausserdem ist es auch wichtig, sich zu überzeugen, dass die zur Zerkleinerung bestimmten Erzstücke wirklich Braunsteinerz (vgl. § 246) sind, und damit nicht gewisse natürliche Schwefelmetalle (z. B. Antimonglanz, Bleiglanz), welche äusserlich scheinbar dem Braunsteinerz ähneln, zu verwechseln, wie ebenfalls bereits vorgekommen ist. Es würde in solchem Falle eine ähnliche gefährliche Erscheinung eintreten.

(Ueber noch ein anderes bequemeres Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoffgas in kleinem Maassstabe unter Anwendung hochgrädigen Chlorkalks vgl. § 266).

Eigenschaften des Sauerstoffgases.

§ 10. Das Sauerstoffgas ist farblos, daher unsichtbar, geruchlos, geschmacklos, schwierig verflüssigbar, schwerer als atmosphärische Luft in dem Verhältnisse von 110563 : 100000. 100 preuss. K.-Zoll wiegen bei $0^0$ und 28 Zoll Barometerstand 42 preuss. Grane, 1 K.-Fuss 726 Grane. Ein Liter (= 1000 K.-Centim.) wiegt bei 760 $^{mm}$ Barometerstand und $0^0$ Temperatur 1,4336 Grm. Es wird weder durch saure noch durch alkalische Flüssigkeiten fixirt, es ist nicht brennbar, aber mehr als irgend eine andere Luftart geeignet, das Verbrennen zu steigern und zu unterhalten. Es bedarf vom Wasser das 22fache Volum, vom Weingeist das 6fache zur Lösung. Es kann theils unmittelbar, theils mittelbar in den Zustand der chemischen Vereinigung mit allen übrigen Elementen, Fluor ausgenommen, übergeführt werden. Der Vorgang wird Oxydation, das Product Oxyd genannt.

Feurige Oxydation.

Die Oxydation ist in vielen Fällen von gleichzeitiger Licht und Wärmeentwickelung (Feuer) begleitet und wird in solchem Falle als eine feurige Oxydation oder Verbrennung bezeichnet. Fast alle im gewöhnlichen Leben hervorgerufenen oder vorkommenden Feuererscheinungen beruhen auf solcher von gleichzeitiger Licht- und Wärmeentwickelung begleiteten Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoffe seitens gewisser oxydirbarer Körper, die darum auch brennbar genannt werden.

Beim Verbrennungsprocesse sind besonders näher in Betracht zu ziehen:

Das Entzünden: nur wenige unter den brennbaren Körpern fangen, sobald sie mit der sauerstoffhaltigen Luft in Berührung kommen, Feuer (Phosphorwasserstoffgas, Kieselwasserstoffgas, mehrere von den metallhaltigen Kohlenwasserstoffen); die Mehrzahl bedarf, um sich zu entzünden, einer vorgängigen örtlichen Erhitzung, welche eben das ist, was man das Anzünden oder Anstecken nennt. Der Grad dieser Erhitzung ist aber je nach der Art des Körpers verschieden (Phosphor 55—60°, Schwefelkohlenstoffdampf wenig über 200°, Schwefel 300°, Wasserstoffgas über 600°).

Der Verbrennungsprocess, und die sich dabei darbietenden Erscheinungen.

Das Fortbrennen: ein einmal entzündeter Körper brennt fort, so lange der Zutritt sauerstoffgashaltiger Luft zu demselben nicht unterbrochen wird und dessen Temperatur nicht unter diejenige herabsinkt, welche zur Entzündung erforderlich war. Letzteres hängt aber von der Wärmemenge ab, welche während der Verbrennung einer gegebenen Gewichtsmenge des brennbaren Körpers entwickelt wird, und von dem Betrage der Wärmeableitung innerhalb einer gegebenen Zeit. Je grösser die erstere und je geringer die letztere, mit desto grösserer Intensität dauert nach Entfernung des entzündenden Mittels die Verbrennung fort.

Die Wärmequantität, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener brennbarer Körper bei der Verbrennung entwickeln, ist nämlich für verschiedene Körper eine ungleiche; sie steht im Verhältnisse zu der dabei verzehrten Sauerstoffmenge, welche ebenfalls für verschiedene Körper eine verschiedene ist. So z. B. erfordern 100 Wasserstoff 800, 100 Kohle 266, 100 Weingeist 208, 100 Aether 260 Sauerstoff zur Verbrennung, und in nahe gleicher Beziehung zu einander stehen in der That die dabei frei werdenden Wärmemengen. Dies wurde auf die Weise ermittelt, dass man die Verbrennung innerhalb eines mit Eis von 0° Temperatur umgebenen Raumes vor sich gehen liess. Das Eis absorbirt die frei werdende Wärme und verwandelt sich in Wasser von gleicher Temperatur. Da man nun durch anderweitige Versuche (Person, Hess u. A. vgl. § 25) kennen gelernt hat, dass 1 Pfund Eis von 0°, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, sehr nahehin 80 Wärmeeinheiten (d. h. so viel Wärme als erforderlich, um die Temperatur von 1 Pfund Wasser um 80°, oder um die Temperatur von 80 Pfund Wasser um 1° zu erhöhen) bedarf, so lässt sich aus der Quantität geschmolzenen Eises sehr leicht die Wärmemenge berechnen, welche die Schmelzung veranlasste. Man hatte auf diese Weise gefunden, dass 1 Pfund oder 500 Grm. Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff, Kohle, Weingeist, Aether die Entwickelung von sehr nahe derselben Quantität Wärme hervorrief, nämlich durchschnittlich so viel, als zum Schmelzen von 40 Pfund Eis von 0° erforderlich war, also $40 \times 80 = 3200$ Wärmeeinheiten, wie verschieden auch die dabei verbrannten Quantitäten jener Stoffe waren; denn diese letzteren betragen dem Obigen zu Folge 0,125, 0,375, 0,480 und 0,385 Pfund; man zog daraus den Schluss, dass dieselbe Menge Sauerstoff gleichviel Wärme entwickele, er verbinde sich mit dieser oder jener Substanz (Welter'sches Gesetz). Dieses Resultat hat sich nun allerdings bei weiteren Versuchen nicht als streng richtig ergeben, jedenfalls hat es sich aber als eine unzweifelhafte Thatsache herausgestellt, dass je grösser der Sauerstoffverbrauch, desto grösser auch die entwickelte Wärmequantität ist.

Die Wärmeableitung und deren Betrag innerhalb einer gegebenen Zeit hängt zunächst ab von der Masse und von der Art der nächsten Umgebung, ob dieselbe nämlich gut oder schlecht wärmeleitend ist, und von dem grösseren oder geringeren Sauerstoffgehalt der Luft, innerhalb welcher die Verbrennung vor sich geht; d. h. mit je weniger fremden, an der Verbrennung keinen directen Antheil nehmenden Luftarten das Sauerstoffgas gemengt ist, desto geringer ist die Wärmeableitung. Daher auch das viel lebhaftere Verbrennen brennbarer Körper in einem Strome reinen Sauerstoffgases oder in einem mit diesem erfüllten Raume, und die hohe Temperatur solcher Feuerstätte.

Das Auslöschen: das Aus- oder Verlöschen eines brennenden Körpers kann, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, sowohl durch Absperren des Luftzutrittes, als auch durch Abkühlen bewerkstelligt werden. Auf letzterem Umstande beruht das Ausblasen brennender Körper und im Wesentlichen die Wirksamkeit der Davy'schen Sicherheitslampe, und auf beiden zugleich die

Wirksamkeit des Wassers als Feuerlöschmittel. In einem abgeschlossenen Luftraum verlöschen die meisten Körper noch lange bevor aller Sauerstoff verbraucht ist, weil die entstehenden Verbrennungsproducte, so wie das beigemischte Stickgas die Wärme aufnehmen, die zur Fortsetzung des Oxydationsprocesses erforderlich sein würde.

Das Glühen, die Flamme und deren Leuchtkraft. Das bei der Verbrennung sich einstellende Feuer erscheint entweder als ein Glühen, wenn der verbrennende Körper selbst nicht luftförmig, auch vor dem Verbrennen selbst nicht luftförmig wird, auch kein gasförmiges Verbrennungsproduct liefert (z. B. Eisen), oder als Flamme, wenn der verbrennende Körper ein Gas ist (z. B. Wasserstoff), oder wenn er sich zuvor in Gas oder Dampf verwandelt (Phosphor, Zink), oder endlich wenn das Verbrennungsproduct gasförmig ist (Schwefel, Kohle). Im ersten Falle tritt die Wärme, welche da sich entwickelt, wo das Sauerstoffgas den festen oder tropfbaren Körper, wie Eisen, berührt, in diesen über und erhitzt ihn bis zum Glühen. Hat der brennbare Körper Luftform, es sei ursprünglich oder in Folge der zum Verbrennen nöthigen Erhitzung, so entwickelt sich das Feuer an der Grenze zwischen der sauerstoffhaltigen Luft und dem brennbaren Dampfe, und häuft sich in der neuen Verbindung, wie in dem zunächst befindlichen Theile des verbrennenden und des brennbaren Gases an, und das dadurch bewirkte Glühen der luftförmigen Flüssigkeit stellt sich eben als Flamme dar. — Die Helligkeit oder Leuchtkraft der Flamme hängt jedoch nicht blos von ihrem Hitzgrade ab, sondern zugleich davon, ob sie feste Theilchen enthält, welche, bis zum Glühen erhitzt, das Licht ausstrahlen. Eine Flamme, welche keine solche Theilchen enthält, leuchtet schwach, auch wenn sie einen sehr hohen Hitzgrad besitzt (Wasserstoffgas); aber bei den Flammen, innerhalb welcher feste Theilchen schwimmen, nimmt die Leuchtkraft zu mit dem Hitzgrade, durch welchen die Theilchen glühend werden. Die in der Flamme befindlichen festen Theilchen entstehen theils aus der Verbindung des brennbaren Stoffes (z. B. beim Phosphor, Magnesium, Zink) mit dem Sauerstoffe, theils bestehen sie, wie bei unseren gewöhnlichen Leuchtmaterialien, aus Kohlenstoff, der aus der vergasten Kohlenstoffverbindung durch die Hitze der verbrennenden Umgebung im Innern als Russ ausgeschieden wird. Hält man innerhalb einer schwachleuchtenden, aber sehr heissen Flamme einen spiralförmig gewundenen feinen Platindraht oder Amianth, so werden diese weissglühend und stark leuchtend.

Die Farbe des Lichts. Die Farbe des von glühenden Körpern ausströmenden Lichts hängt theils von der Temperatur, theils von der Art des Körpers ab. — Schwach glühende Kohlen leuchten dunkelroth (Kirschrothglühhitze), stärker glühende gelbroth (Hellrothglühhitze); hierauf folgt Glühen mit gelbem Lichte (schwache Weissglühhitze), dann mit gelbweissem, dann mit grünlichweissem, dann mit bläulichweissem höchst blendenden Lichte (starke Weissglühhitze). Kohlenoxydgas brennt bei niederer Temperatur mit blauer, bei höherer mit gelber Flamme. — Borsäure färbt die Flamme brennender Körper, innerhalb deren sie sich verflüchtigt, grün, ebenso Baryum und Kupfer; Strontium und Lithium färben roth, Kalium färbt violet, Natrium gelb. Hierauf beruht die Anwendung dieser und anderer Materialien in der Lustfeuerwerkerei und die Benutzung dieser Erscheinungen zur Erkennung der betreffenden Körper in Verbindungen. — Lässt man die Strahlen gefärbter Flammen durch ein Prisma hindurchgehen, so bildet jede Substanz, selbst bei unwägbaren Mengen, ein ihr eigenthümliches Spectrum mit theils vielen, theils nur einzelnen Linien, für jede Substanz von bestimmten Farben und nur an bestimmten Stellen (vgl. § 248).

Dunkele Oxydation.

§ 11. Wenn die Sauerstoffaufnahme seitens oxydirbarer Körper langsam oder innerhalb eines weiten Raums vor sich geht, so findet keine Feuererscheinung, sondern nur eine dunkele Oxydation statt. Dahin gehören z. B. der Athmungs-, Verwesungs- und der gewöhnliche Bleichprocess.

Der Athmungsprocess der Menschen und Thiere besteht im Wesentlichen in einer, mittelst besonderer Organe (Lungen, Kiemen) bewirkten Aufnahme von sauerstoffreicher und kohlensäurearmer Luft und Abgabe einer sauerstoffärmeren

und kohlensäurereicheren Luft. Beim Menschen enthält die ausgeathmete Luft im Mittel 16 Proc. Sauerstoff, also 5 Proc. weniger als die eingeathmete, dagegen im Mittel $4^1/_2$ Proc. Kohlensäure, während die eingeathmete höchstens $^1/_{10}$ Proc. davon enthielt. Es hat also im Innern des Körpers eine Oxydation stattgefunden, als deren wesentliches Endresultat die ausgeathmete Kohlensäure und die höhere Temperatur (25—37° C.) des Körpers sich kundgeben. Es stellt sich somit der Sauerstoff als die wesentliche Quelle sowohl der ausserorganischen als der organischen irdischen Wärme dar.

Der Athmungsprocess.

Nach Versuchen, welche mit grosser Sorgfalt angestellt wurden (Scharling), verzehrt ein erwachsener Mensch im nicht angestrengten Zustande in gemässigten Klimaten binnen 24 Stunden durchschnittlich 750 Grm. Sauerstoffgas, durch dessen Uebergang in den Zustand der chemischen Vereinigung mit Bestandtheilen des thierischen Körpers, den oben mitgetheilten Erfahrungen gemäss, die Entwickelung von nahe 4800° Wärmeeinheiten (80 × 60) veranlasst wird. Auf die Volumquantität der von einem und demselben Individuum unter denselben körperlichen Verhältnissen eingeathmeten Luft kann die Verschiedenheit der äussern Temperatur keinen verändernden Einfluss ausüben, wohl aber auf die Gewichtsquantität, da durch Temperaturerniedrigung die Luft an Dichtigkeit zunimmt und erfahrungsgemäss z. B. in 274 Kub.-Zoll von — 10° C. Temperatur $^{20}/_{274}$ mehr an wiegenden Theilen enthalten ist, als in Luft von + 10°. Hieraus folgt, dass der Mensch im Winter oder in kalten Klimaten innerhalb einer gegebenen Zeit dem Gewichte nach mehr Luft, daher auch mehr Sauerstoffgas einathmet, endlich, da die Menge des im Respirationsprocesse verschwindenden Sauerstoffes im Verhältnisse steht zu der Gewichtsmenge des in einem gegebenen Luftvolum enthaltenen Sauerstoffgases, auch mehr Sauerstoff verzehrt als im Sommer oder in warmen Klimaten. So fand Baral, dass er bei einer Temperatur von 0,54° in der Stunde 13,2 Gramme oxydirten Kohlenstoff (Kohlensäure) ausathmete, im Sommer dagegen bei einer Temperatur von + 20,18 nur 10,1 Gramme. Diese Thatsachen erklären aber zur Genüge das Sichgleichbleiben der Temperatur des menschlichen Körpers unter so sehr verschiedenen äussern Temperaturverhältnissen, nicht minder aber auch den oftmals erstaunlichen Appetit der Bewohner der Polarländer; denn es steht die Menge der Nahrungsmittel in directem Verhältnisse zu der Menge des verzehrten Sauerstoffes und somit auch zu der Wärme, welche der Körper nach aussen abgiebt. Die grössere Genügsamkeit der Bewohner eines tropischen Klimas kann daher nicht als Folge einer feineren Sitte, sondern einer, vom Willen unabhängigen, durch die äusseren Verhältnisse bedingten Naturnothwendigkeit angesehen werden. — Beim Athmen in einem abgeschlossenen Luftraum findet ein ähnliches Verhältniss statt wie unter denselben Umständen bei dem Verbrennen; das Leben hört bald auf, aber hier nicht allein durch den entstehenden Mangel an Sauerstoff, sondern auch durch eine positive Wirkung, welche die ausgeathmete Kohlensäure auf das Gehirn ausübt. In den verschlossenen Räumen der Wohnungen ist das Leben, d. h. die Unterhaltung des Athmungsprocesses nur dadurch möglich, dass die Wände für Gase sehr durchdringlich sind, und dass durch dieselben, so wie durch die Fugen an Fenstern und Thüren, ein beständiger Auswechsel äusserer und innerer Luft stattfindet. In solchen geschlossenen Räumen, worin viele Menschen geathmet oder Brennmaterialien gebrannt haben, ist aber immer momentan ein verminderter Sauerstoffgehalt und vermehrter Kohlensäuregehalt nachweisbar. Auch enthält das in den Lungen vom warmen Blute abgedünstete und ausgeathmete Wasser stets Spuren von organischen Materien, welche die Ursache sind, dass solches Wasser, wenn es condensirt wird, nach einiger Zeit einen fauligen Geruch annimmt.

Der Verwesungsprocess.

Verwesung nennt man den Vorgang, durch welchen bei gewöhnlicher Temperatur vegetabilische und thierische Ueberreste unter Vermittelung der atmosphärischen Feuchtigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und so zum Verschwinden gebracht werden. Sie ist also eine langsame Verbrennung bei niederer Temperatur und ohne Feuererscheinung. Die sogenannte Naturbleiche ist ein specieller Vorgang der Art.

Die Selbstentzündung.

Ein dunkeler Oxydationsprocess kann unter günstigen äusseren Umständen zu einem feurigen sich steigern, wodurch die sogenannten Selbst-

entzündungen entstehen, so beim Phosphor, beim Kohlenpulver, bei mit fetten Oelen durchdrungenen porösen brennbaren Stoffen, bei den vorzugsweise sogenannten pyrophorischen Substanzen (durch Wasserstoffgas aus Eisenoxyd reducirtes Eisen, die bleiischen und schwefelkaliumhaltigen Pyrophore). Auch die Wirksamkeit der sogenannten Glühelampe, der Platinazündmaschine beruht zum Theil auf derselben Thatsache.

Wärmeentwickelung begleitet jeden chemischen Vorgang.

§ 12. Es ist übrigens keine ausschliessliche Eigenthümlichkeit des Sauerstoffes, bei seiner chemischen Vereinigung mit oxydirbaren Körpern Wärme allein, oder Wärme und Licht zu entwickeln, sondern es ist dies eine Erscheinung, welche überhaupt jede zwischen zwei ungleichartigen Körpern vor sich gehende chemische Reaction begleitet (Antimon und Chlor, Natrium und Quecksilber, Kalk und Wasser); daher gilt auch die Thatsache, dass 77 Gew.-Theile Stickstoffgas und 23 Gew.-Theile Sauerstoffgas mit einander zu einer, in Bezug auf chemische und physikalische Eigenthümlichkeiten mit wasser- und kohlensäurefreier Luft vollkommen identischen Mischung sich mischen lassen, ohne dass dabei die geringste Wärmeentwickelung wahrnehmbar werde, mit als Beweis, dass in der atmosphärischen Luft die beiden genannten Stoffe nicht chemisch verbunden enthalten sind, oder, mit anderen Worten, dass die Grundlage der atmosphärischen Luft keine chemische Verbindung sei.

Gleichwie der Uebergang von Sauerstoff in den Zustand der chemischen Vereinigung mit andern Körpern durch Erwärmung befördert wird, in den meisten Fällen sogar durch Vorerwärmung eingeleitet werden muss, eben so auch bei anderen Elementen. Ueberhaupt kann als Regel angenommen werden, dass im Allgemeinen jede chemische Action zwischen ungleichartigen Körpern durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, allerdings immer innerhalb gewisser Grenzen, denn eine übermässige Erhitzung kann auch wieder Trennung hervorrufen. Man bezeichnet solchen Vorgang als Dissociation oder, bezeichnender, als Thermolyse (Mohr).

Quecksilber ist unterhalb seines Siedpunktes ohne Wirkung auf die Luft; innerhalb sauerstoffhaltiger Luft bis 360° erhitzt, verwandelt es sich in Quecksilberoxyd, welches bei 400° und darüber wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Hieraus folgt aber umgekehrt, dass, je niedriger die Temperatur, die Körper desto weniger geneigt sind, chemisch auf einander einzuwirken. In der That ist es auch durch Versuche bestätigt, dass durch sehr starke Abkühlungen (— 80 bis — 90° mittelst eines Breies aus starrer Kohlensäure und Aether) die kräftigsten chemischen Reactionen aufgehoben werden, wie z. B. zwischen Chlor einerseits und Phosphor, Antimon, Arsen andererseits, zwischen Ammoniak und Schwefelsäurehydrat bei einer Temperatur von — 65° C.

Unvollkommene Oxydation.

§ 13. Die Sauerstoffquantität, welche ein oxydirbarer Körper bei seiner Oxydation aufnimmt, ist übrigens auch bei einem und demselben Körper nicht immer dieselbe, sondern kann bald mehr bald weniger betragen, je nach den Verhältnissen, unter denen die Oxydation vor sich geht, daher die Bezeichnung vollkommene und unvollkommene, höhere und niedere Oxydationsproducte. In niederer Temperatur und ebenso bei beschränktem oder mehr oder weniger gehemmtem Luft-

zutritte sind die Producte sehr häufig sauerstoffärmer, daher auch ganz anderer Art, als bei hoher Temperatur und vorhandenem Ueberfluss an Sauerstoff. So entstehen bei der Verbrennung organischer Substanzen bei beschränktem Luftzutritte, bei der sogenannten Verrussung, verschiedene brenzliche, empyreumatische, Producte, unter andern der sogenannte Kohlendunst, der Brenzessig, die Theere; bei der langsamen, nicht feuerigen Oxydation des Weingeistes entstehen nicht Kohlensäure und Wasser, sondern Essigsäure; bei der zwar glühenden, aber nicht flammenden Oxydation des Weingeistes vermittelst der Glühlampe entstehen Aldehyd, Acetal und sogenannte Lampensäure, welche, in der Luft sich verbreitend, den Kopf unangenehm afficiren, daher die Unzweckmässigkeit der sogenannten Räucherlampen; bei der langsamen, nicht feuerigen Oxydation des Phosphors entsteht neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Bei mehr oder weniger verlangsamtem Athmungsprocesse, z. B. bei vorwaltender sitzender Lebensweise, werden im lebenden Körper mannigfaltige unvollkommene Oxydationsproducte in übermässiger Menge erzeugt und abgeschieden, welche zu verschiedenen Krankheiten (Lithiasis, Gicht) Veranlassung geben. Die Verwesung organischer Körper unter Wasser und dadurch gehemmtem Luftzutritte, welche man Fäulniss nennt, giebt zur Entstehung der sogenannten Miasmen Veranlassung und diese rufen wieder die sogenannten Sumpffieber hervor.

§ 14. Die Oxydation eines oxydirbaren Körpers kann auch auf Kosten eines bereits oxydirten vor sich gehen, oder, mit andern Worten, auf Kosten gebundenen Sauerstoffs geschehen. So kann Quecksilber auf Kosten von Salpetersäure, Kalium auf Kosten von Wasser oder Kohlensäure oxydirt werden. Manche Körper können sogar nur auf solchem mittelbaren Wege in Oxyde übergeführt werden, z. B. Silber. *Mittelbare Oxydation.*

Bei solchem Oxydationsprocesse findet natürlicherweise gleichzeitig auch ein entgegengesetzter Vorgang statt, nämlich eine Desoxydation. Beide beruhen aber darauf, dass das Bestreben der oxydirbaren Körper, mit Sauerstoff sich zu verbinden, nicht für alle gleich gross, sondern unter gewissen Verhältnissen bei dem einen grösser als bei dem andern ist. So wird das Silberoxyd aus seinen Lösungen in Säuren durch Quecksilber, das Quecksilberoxyd durch Kupfer, das Kupferoxyd durch Eisen desoxydirt, wofür man auch im Allgemeinen den Ausdruck reduciren, also zurückführen in den isolirten Zustand, gebraucht, weil das, was von den Sauerstoffverbindungen gilt, auch auf die Verbindungen der oxydirbaren Substanzen mit anderen Elementen als mit Sauerstoff übertragen werden kann. So werden Antimon, Blei, Quecksilber aus ihren Verbindungen mit Schwefel durch Eisen, Silber aus seiner Verbindung mit Chlor durch Zink reducirt. Die Desoxydationsvorgänge sind aber in ihrer Gesammtheit nicht minder wichtig als die Oxydationen. Die letzteren schaffen Licht und Wärme, die ersteren die Metalle. Eisen z. B. kommt als solches in der Natur nicht vor, sondern wird meistens nur oxydirt angetroffen; durch Glühen der aus oxydirtem Eisen bestehenden Eisenerze mit Kohle, dem am allgemeinsten angewandten Desoxydationsmittel, werden sie durch letztere desoxydirt und hierdurch wird das Eisenmetall gewonnen. Aehnlich verhält es sich mit dem Zink, dem Zinn, Blei u. v. a. *Desoxydation.*

Wodurch der chemische Bestand der Luft unverändert erhalten wird.

Endlich wird auch der unveränderte chemische Bestand der atmosphärischen Luft, d. h. die Reproduction des Sauerstoffs, welchen die Luft in Folge der innerhalb derselben stetig stattfindenden Verbrennungs-, Athmungs- und Verwesungsvorgänge fortdauernd verliert, durch einen solchen Desoxydationsprocess, nur umgekehrter Art, bedingt. Die Kohlensäure nämlich, welche nebst Wasser das wesentliche Product jener Oxydationsvorgänge ist, verbreitet sich vermöge ihrer Luftform in die Luft und in das Wasser, welches die Erde bedeckt oder den Boden tränkt; sie wird von den pflanzlichen Organismen eingesogen und unter dem Einflusse des Lichtes gleichzeitig mit dem Wasserstoff eines Theils des Wassers von dem Pflanzenorganismus assimilirt, während der freigewordene Sauerstoff dieses Wassers in die Luft übergeht, derselben den erlittenen Verlust ersetzt, und gleichzeitig auch die zur Unterhaltung der Respiration der thierischen Organismen untaugliche Kohlensäure daraus entfernt wird. Es findet somit hierbei eine Desoxydation ohne gleichzeitige Oxydation statt, wie auch in vielen Fällen durch die Wärme (Zersetzung des Quecksilberoxyds und Silberoxyds durch Erhitzen) und durch Elektricität (Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom) geschehen kann.

Oxydation und Desoxydation können auch in einem und demselben Körper gleichzeitig vor sich gehen, d. h. es können manche mehrfach zusammengesetzte sauerstoffhaltige Körper durch gewisse äussere Einflüsse veranlasst werden, sich zu trennen, zu zerfallen in höher und minder oxydirte Producte von einfacherer Zusammensetzung, gleichsam eine innere Selbstverbrennung zu erleiden, welche ebenfalls bald von sichtbarer Feuererscheinung begleitet sein kann (Verpuffung), bald nicht. Sehr schöne Vorgänge der Art bieten z. B. das zweifach-chromsaure und das salpetersaure Ammoniumoxyd, die sogenannte Schiessbaumwolle, endlich auch das Schiesspulver selbst.

Verschiedenheit der Oxydationsproducte.

§ 15. Die Producte der Oxydation einfacher Körper, d. h. die Stoffe, welche aus der chemischen Vereinigung der chemischen Elemente mit Sauerstoff hervorgehen, also die **Oxyde**, bieten rücksichtlich ihres eigenen chemischen Verhaltens wesentliche Verschiedenheiten dar, welche sich zunächst durch eine verschiedene Wirkung auf die Geschmacksorgane und auf gewisse Pflanzenfarben kundgeben. Man nennt solche Wirkungen **Reactionen**, die Kundgebung derselben **reagiren**, die Körper endlich, welche die Reaction veranlassen oder erleiden, **Reagentien**.

Man unterscheidet bezüglich dieser **Reactionen**: **saure Oxyde** oder **Säuren**, d. h. Oxyde, welche sauer schmecken, blauen Lackmus und Veilchensaft röthen, ferner **laugenhafte Oxyde**, welche laugenhaft schmecken, Veilchensaft grünen, die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmus wiederherstellen, das gelbe Curcuma, welches durch Säuren (Borsäure ausgenommen) nicht verändert wird, bräunen, endlich **neutrale Oxyde**, welche keine von diesen Reactionen darbieten. Als Repräsentanten dieser drei Arten von Oxyden können das Verbrennungsproduct des Phosphors, die Phosphorsäure, das Verbrennungsproduct des Kaliums, das Kali, endlich das Wasserstoffoxyd oder das Wasser gelten.

Wodurch sich diese ganz besonders kundgiebt.

Nicht immer ist es jedoch möglich, mittelst des Geschmackes oder mittelst Pflanzenfarben zu erkennen, zu welcher Gattung von Sauerstoffverbindungen ein Oxyd gehört; es hängt dies davon ab, ob dasselbe in Wasser

löslich ist oder nicht. In letzterem Falle ist nämlich weder Geschmack noch Wirkung auf Pflanzenfarben bemerkbar, denn *corpora non agunt nisi soluta*. Man muss in solchem Falle das Verhalten des unlöslichen Oxyds zu einem löslichen von entschieden saurem oder laugenhaftem Verhalten prüfen. Das durchgreifendste und charakteristischste Kennzeichen der sauren und laugenhaften Oxyde besteht nämlich darin, dass beide sich wechselseitig neutralisiren, d. h. weitere Verbindungen unter einander eingehen, in welchen die beiderseitigen sauren und laugenhaften Eigenthümlichkeiten mehr oder weniger vollständig aufgehoben, neutralisirt sind. Ist daher ein Oxyd in Wasser unlöslich (z. B. das Magnesiumoxyd oder die Magnesia), folglich geschmacklos, besitzt aber die Fähigkeit, einem anerkannt sauren Oxyd (z. B. der Schwefelsäure) die Sauerheit zu benehmen, so muss es ein laugenhaftes Oxyd sein, und so umgekehrt (Kieselsäure und Kali). Die in Wasser löslichen, Säuren neutralisirenden Oxyde, als deren kräftigster Repräsentant das Kaliumoxyd oder Kali gelten kann, haben daher auch den von diesem letzteren abgeleiteten Namen Alkalien erhalten. Alkalisch ist somit dem Begriffe sauer, Alkalität dem Begriffe Acidität entgegengesetzt. Eine noch allgemeinere Bedeutung haben die Ausdrücke basische Oxyde oder Basen, basisch und Basicität. Sie bezeichnen das Entgegengesetzte von sauer u. s. w., gleichviel ob der betreffende Körper sich in Wasser löst oder nicht, laugenhaft schmeckt oder geschmacklos ist. Die Worte sauer und Säuren dagegen werden durchgängig für alle Oxyde gebraucht, welche die basischen Oxyde neutralisiren, mögen sie im isolirten Zustande sauer schmecken oder nicht. Nichts z. B. kann für die Geschmacksorgane und für Pflanzenfarben indifferenter sein als das Verbrennungsproduct des Kiesels (gewöhnlich Kieselerde genannt), doch wird es in der chemischen Sprache als Kieselsäure bezeichnet; in der That sind auch in dessen Verbindungen mit Alkalien, z. B. im gewöhnlichen Glase, einer Verbindung dieser Kieselsäure mit Kali und Kalk, die starken alkalischen Eigenthümlichkeiten dieser Oxyde auf das Vollständigste neutralisirt.

Wichtige Wirksamkeit der sauren und alkalischen Oxyde.

Die chemische Wirksamkeit der sauren und basischen Oxyde ist übrigens nicht blos darauf beschränkt, sich wechselseitig zu neutralisiren, wenn sie bereits fertig gebildet mit einander in Berührung gesetzt werden, sondern sie rufen einander auch wechselseitig hervor, wenn von beiden nur das eine gegeben, von dem andern aber nur das Material zu dessen Bildung vorhanden ist (z. B. Schwefelsäure und Braunstein, Kali und Braunstein, Kupfer und Schwefelsäure; Zink, Wasser und Schwefelsäure).

Man bezeichnet diese Erscheinung gewöhnlich als den Erfolg der prädisponirenden Anziehung*); es ist dieselbe für die Praxis von grossem Werthe, denn es beruht darauf die Fabrikation vieler höchst wichtiger Hülfsmittel der Medicin, der Gewerbe und der Industrie, so z. B. des Salpeters, des chlorsauren und chromsauren Kalis, der Seife, des Materials zur Fabrikation der Stearinkerzen, ebenso die Anwendung des gebrannten Kalks in der Landwirthschaft als Beförderungsmittel der Verwesung, der Alkalien beim Bleichprocesse u. v. a.

*) Vgl. Mechanische Theorie der chemischen Affinität von **F. Mohr**. S. 301 u. ff.

Was man unter Radical versteht.

§ 16. Das mit Sauerstoff zu einem sauren oder basischen Oxyde verbundene Element wird im Allgemeinen das Radical der Säure oder des Oxyds überhaupt genannt. So ist Phosphor das Radical der Phosphorsäure, Kalium das Radical des Kalis.

Die Verbindungen zwischen Radical und Sauerstoff geschehen, wie alle chemischen Verbindungen überhaupt, nach constanten Verhältnissen. Es haben jedoch viele Radicale die Fähigkeit, in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff sich zu vereinigen und so mehrere von einander wohl unterschiedene zusammengesetzte Körper zu erzeugen, welche als die verschiedenen Oxydationsstufen des betreffenden Radicals bezeichnet, daher auch als ebenso viele verschiedene Körper mit verschiedenen Namen belegt werden müssen. Interessante Beispiele der Art bieten unter anderen die unter den Namen Phosphor, Stickstoff, Mangan bekannten Radicale, deren zahlreiche Oxydationsstufen in ihren Benennungen auch Beispiele liefern von der üblichen Benennungsweise der Sauerstoffverbindungen überhaupt.

Es verbinden sich nämlich:

Multiple Verbindungsverhältnisse.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 31 | Phosphor | mit 8 | Sauerstoff | zu unterphosphoriger Säure (*Acidum hypophosphorosum*). |
| 31 | „ | „ 24 | „ | zu phosphoriger Säure (*Acidum phosphorosum*). |
| 31 | „ | „ 40 | „ | zu Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum*). |
| 14 | Stickstoff | „ 8 | „ | zu Stickstoffoxydul (*Oxydum nitrosum*). |
| 14 | „ | „ 16 | „ | zu Stickstoffoxyd (*Oxydum nitricum*). |
| 14 | „ | „ 24 | „ | zu salpeteriger Säure (*Acidum nitrosum*). |
| 14 | „ | „ 32 | „ | zu Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*). |
| 14 | „ | „ 40 | „ | zu Salpetersäure (*Acidum nitricum*). |
| 27 | Mangan | „ 8 | „ | zu Manganoxydul (*Oxydum manganosum*). |
| 27 | „ | „ 12 | „ | zu Manganoxyd (*Oxydum manganicum*). |
| 27 | „ | „ 16 | „ | zu Manganhyperoxyd (*Hyperoxydum manganicum*). |
| 27 | „ | „ 24 | „ | zu Mangansäure (*Acidum manganicum*). |
| 27 | „ | „ 28 | „ | zu Uebermangansäure (*Acidum hypermanganicum*). |

Vergleicht man diese Verhältnisse unter einander, so ergiebt sich, dass die Verhältnisszahl des vermehrten Elements, also hier des Sauerstoffs, stets ein Vielfaches ist in einer ganzen oder sehr einfachen Bruchzahl von dem einfachsten Verhältnisse. Man nennt diese Erscheinung, welche in nicht minder ausgesprochener Weise auch bei allen übrigen chemischen Zusammensetzungen auftritt, das Gesetz der multiplen Proportionen.

Einfache und zusammengesetzte Radicale.

§ 17. Die Metalle geben meistens Radicale für Basen, die Nichtmetalle Radicale für Säuren ab, daher auch die ersteren zuweilen als Basenbildner, die letzteren als Säurenbildner bezeichnet werden. Doch giebt es auch Radicale, welche Basen- und Säurenbildner zugleich sind, wie z. B. Mangan und Chrom, deren sauerstoffärmste Verbindungen Basen sind, während die sauerstoffreichsten als Säuren sich verhalten. Die in der Mitte zwischen beiden stehenden, welche weder basisch noch sauer sind, werden, wie aus den oben angeführten Beispielen hervorgeht, Hyperoxyde genannt. Nicht immer werden übrigens die Radicale der Säuren und Basen durch einfache Elemente ausgemacht, sondern dieselben sind nicht selten aus mehreren Elementen zusammengesetzt. Man unter-

scheidet daher in dieser Beziehung Säuren und Basen mit einfachem und mit zusammengesetztem Radicale.

Die Säuren und Basen, deren Radicale einfach sind, werden, soweit sie sich in der Natur fertig gebildet vorfinden, vorzugsweise im Mineral- oder anorganischen Reiche angetroffen, daher auch die für dieselben übliche Bezeichnung Mineralsäuren und Mineralbasen, oder anorganische Säuren und anorganische Basen.

Die Säuren und Basen mit zusammengesetztem Radicale kommen fast ausschliesslich nur in Pflanzen und Thieren, also in organisirten Körpern vor, oder werden durch Kunst aus Producten dieser Körper erzeugt, daher auch die Bezeichnung Pflanzensäuren (z. B. Citronsäure, Weinsäure, Aepfelsäure), Thiersäuren (z. B. Harnsäure, Gallensäure, Hippursäure) oder auch im Allgemeinen organische Säuren. Aehnlich verhält es sich mit den Basen. Es gehen übrigens die organischen Säuren mannigfaltige Verbindungen mit anorganischen Basen, und umgekehrt organische Basen (Chinin, Morphin, Strychnin, Urenin) mit anorganischen Säuren ein, wodurch weitere Verbindungen von gemischter Zusammensetzung entstehen.

Die Radicale der anorganischen Säuren und basischen Oxyde sind sämmtlich isolirbar und im isolirten Zustande bekannt; die organischen Radicale dagegen sind mit wenigen Ausnahmen (z. B. Cyan, Kakodyl) im isolirten Zustande nicht darstellbar, daher auch bezüglich ihrer besonderen Eigenthümlichkeiten und in sehr vielen Fällen auch bezüglich ihrer näheren Zusammensetzung unbekannt, obwohl von bei Weitem der Mehrzahl dieser organischen Producte die elementare Zusammensetzung qualitativ und quantitativ mit grosser Genauigkeit ermittelt ist.

Gepaarte Säuren und Basen.

§ 18. Gewisse Säuren und gewisse Basen gehen unter günstigen Verhältnissen auch mit Körpern, die keine chemischen Gegensätze derselben sind, Verbindungen ein, in welchen die Acidität der Säuren oder die Alkalität der Base entweder gar nicht neutralisirt ist, oder, wenn diess der Fall, doch nicht in der Art, dass die Säure in der Verbindung durch eine andere Säure, die Base durch eine andere Base wie in den gewöhnlichen Verbindungen zwischen Säuren und Basen ersetzt werden könnte, worin aber doch die besonderen Eigenthümlichkeiten der Säure oder der Base mehr oder weniger verändert sind, auch in den fernerweitigen Verbindungen derselben verändert bleiben. Derartig zusammengesetzte Körper werden gepaarte Verbindungen (gepaarte Säuren und gepaarte Basen), und der mit der Säure oder der Base in dieser eigenthümlichen Art verbundene Körper wird Paarling (*copula*) genannt. Unter den organischen Säuren kommen gepaarte Säuren besonders häufig vor (z. B. die aldehydirten Säuren, die sauren Glycosiden). Nicht immer ist es aber möglich, diese Art des Zusammengesetztseins gleich leicht und unzweifelhaft nachzuweisen, daher auch sehr häufig die Schwierigkeit, über die nähere Zusammensetzung der organischen Radicale zu entscheiden. Auch viele neutrale organische Verbindungen müssen rücksichtlich ihres chemischen Verhaltens als gepaarte Verbindungen erster, zweiter und wohl auch dritter Ordnung angesehen werden, so die Bitterstoffe aus den Mandeln (Amygdalin), der Weidenrinde (Salicin), den Pappelblättern (Populin) u. a.

Was man unter Salz versteht.

§. 19. Das Product aus der Vereinigung eines sauren Oxyds mit einem basischen wird Salz, und zwar im engern Sinne Sauerstoffsalz genannt, und dessen besonderer Name aus dem Namen seiner einzelnen näheren Bestandtheile zusammengesetzt. So liefern Sauerstoffschwefel oder Schwefelsäure mit Sauerstoffkalium oder Kali: schwefelsaures Kali *(Kali sulfuricum* oder *Sulfas kalicus)*, welches weder die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure, noch die alkalischen des Kalis darbietet. So wie aber Sauerstoff mit den Elementen nur in bestimmten einfachen oder multiplen Verhältnissen zu basischen, sauren und neutralen Oxyden sich vereinigt, ebenso auch die beiden ersteren untereinander. Die Verbindung, in welcher das saure und das basische Oxyd die möglich vollständigste Neutralisation erfahren haben, nennt man Neutralsalz, oder richtiger, da eine vollkommene Neutralisation nicht in allen Fällen stattfindet, Normalsalz. Durch Vermehrung der Base oder der Säure um ein bestimmtes Vielfaches entstehen basische und saure Salze. So geben:

Neutrale, saure und basische Salze.

47,2 Kali mit 52 Chromsäure: neutrales oder normales chromsaures Kali *(Kali chronicum, Chromas kalicus)*.
47,2 „ „ 104 Chromsäure: zweifach-chromsaures Kali *(Kali bichromicum, Bichromas kalicus)*.
47,2 „ „ 156 Chromsäure: dreifach-chromsaures Kali *(Kali trichromicum, Trichromas kalicus)*.
112 Bleioxyd mit 52 Chromsäure: normales chromsaures Bleioxyd *(Plumbum chromicum, Chromas plumbicus)*.
224 „ „ 52 Chromsäure: zweifach-basisches chromsaures Bleioxyd *(Plumbum chromicum bibasicum, Chromas biplumbicus)*.

Doppelsalze.

Wenn zwei Salze untereinander sich weiter verbinden, so ist das Product ein Doppelsalz, z. B. das Seignettesalz, eine Verbindung von weinsaurem Kali mit weinsaurem Natron *(Natro-Kali tartaricum, Tartras natricokalicus)*. Ausnahmsweise verbindet sich zuweilen eine Säure mit einer ungleichnamigen Base zu einem anomalen (regelwidrigen) Salze, so das chromsaure Chlorkalium *(Chloro-Kalium chromicum, Chromas chloro-kalicus)*.

Sättigungscapacität.

In den normalen Verbindungen der Säuren mit den Basen findet zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base eine bestimmte quantitative Beziehung statt, welche zwar für verschiedene Säuren eine verschiedene sein kann, für eine bestimmte Säure aber in Bezug auf alle Basen eine constante ist und mit dem Ausdruck Sättigungscapacität bezeichnet wird. So ist die Sättigungscapicität der Schwefelsäure gleich $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. mit andern Worten: eine bestimmte Menge Schwefelsäure liefert mit jedweder Quantität irgend einer Base, deren Sauerstoffgehalt $^1/_3$ von der in der bestimmten Menge Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffmenge ist, ein normales Schwefelsäure-Salz, wie verschieden gross auch an und für sich die hierzu erforderliche absolute Quantität der Base ist. So erfordern 40 Schwefelsäure, deren Sauerstoffgehalt = 24, zur Neutralisation 47,2 Kali, 31,2 Natron, 20,7 Magnesia, 28,2 Kalk, 76,5 Baryt, 112 Bleioxyd. In allen diesen verschiedenen Mengen basischer Oxyde ist aber ein und dieselbe Sauerstoffmenge, nämlich $^{24}/_3$ = 8 oder 8 Gewichtstheile enthalten. Andererseits sind dieselben Mengen dieser basischen Oxyde auch erforderlich, um 54 Gewichtstheile Salpetersäure, worin 40 Sauerstoff, zu neutralisiren; es ist somit die Sättigungscapacität der Salpetersäure = $^1/_5$ ihres Sauerstoffgehaltes.

§ 20. Wie innig in einem Salze auch Säure und Base mit einander verbunden sind, so können beide doch wieder von einander getrennt werden, und zwar: Zersetzung der Salze.

1) durch den electrischen Strom, z. B. schwefelsaures Kali;

2) durch Einwirkung der Wärme; gleichwie nämlich manche Oxyde beim Erhitzen für sich allein in Sauerstoff und Radical zerfallen (Quecksilberoxyd, Silberoxyd), so werden auch manche Salze unter ähnlichen Verhältnissen in Säure und Base zerlegt, so schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Kupferoxyd, kohlensaurer Kalk;

3) durch einfache chemische Wahlanziehung, insofern nämlich die chemische Anziehung zwischen Säure und Base nicht für jede Säure und jede Base unter allen Verhältnissen gleich ist. Wenn man daher ein Salz der Einwirkung einer Säure unterwirft, welche eine stärkere Anziehung zur Basis des Salzes besitzt, als die bereits mit letzterem verbundene Säure, so wird diese letztere abgeschieden und deren Stelle durch die erstere eingenommen, z. B. kohlensaures Kali und Essigsäure, essigsaures Kali und Salpetersäure, salpetersaures Kali und Schwefelsäure. Umgekehrt wird schwefelsaures Eisenoxyd durch Ammoniumoxyd, schwefelsaures Ammoniumoxyd durch Kalk, schwefelsaurer Kalk durch Baryt zerlegt. — Es ist dies eine dem Desoxydationsprocess ähnliche Erscheinung, welcher wir auch in der That den Besitz der meisten Säuren und vieler Basen im unneutralisirten Zustande verdanken. Ganz besonders wichtig sind aber in beiden Beziehungen die Schwefelsäure und der Kalk, denn durch erstere werden die meisten Säuren, durch letzteren, obwohl allerdings weniger unmittelbar, die meisten Basen aus ihren Salzverbindungen abgeschieden.

§ 21. Die Entstehungs- oder Gewinnungsweise der Salze kann somit, wie die der Oxyde, eine sehr verschiedene sein. Ein Salz kann das Product sein. Darstellung der Salze.

1) des unmittelbaren Zusammenbringens seiner beiden Bestandtheile (einfache chemische Anziehung). Zinkoxyd und Essigsäure;

2) der Einwirkung einer stärkeren Säure auf ein Salz mit schwacher Säure, und umgekehrt einer stärkeren Base auf ein Salz mit schwacher Base (einfache chemische Wahlanziehung). Kohlensaures Kali und Essigsäure liefern essigsaures Kali und freie Kohlensäure, essigsaures Bleioxyd und Salpetersäure liefern salpetersaures Bleioxyd und freie Essigsäure, chlorsaure Magnesia und Baryt liefern chlorsauren Baryt und Magnesia;

3) der wechselseitigen Zersetzung zweier Salze (doppelte chemische Wahlanziehung). Essigsaures Bleioxyd und kohlensaures oder schwefelsaures Kali liefern essigsaures Kali und kohlensaures oder schwefelsaures Bleioxyd;

4) der Einwirkung einer Base auf ein säurungsfähiges Radical und umgekehrt (prädisponirende chemische Anziehung). Kali und Chlor oder Iod liefern chlorsaures oder iodsaures Kali neben Chlor- oder

Iodkalium, Schwefelsäure und Kupfer liefern bei Gegenwart von Luft und Wasser schwefelsaures Kupferoxyd; ohne Mitwirkung von Luft und Wasser, aber bei Mitanwendung von Wärme liefern dieselben schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelige Säure.

Sauerstoff nicht ausschliesslich Säure-, Basen- und Salzerzeuger.

§ 22. Die Säuren, Basen und Salze erzeugende Wirksamkeit ist übrigens keine ausschliessliche Eigenschaft des Sauerstoffs, sondern kommt noch manchen anderen Elementen zu, wenn auch allerdings keinem in so ausgezeichnetem Grade wie dem Sauerstoff, so dem Schwefel, Selen, Tellur, dem Chlor, Brom und Iod. Die Säuren, Basen und Salze im Allgemeinen werden daher auch zunächst je nach dem in ihnen enthaltenen säure- und basebildenden Princip unterschieden. Wo letztes Sauerstoff ist, werden die betreffenden Verbindungen Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und Sauerstoffsalze genannt. Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tretend giebt Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze, Chlor giebt Chlorosäuren, Chlorobasen, Chlorosalze, u. s. w. Als Beispiele eines officinellen Sulfosalzes möge hier das sogenannte Schlippe'sche Salz oder das krystallwasserhaltige dreibasisch-schwefelantimonsaure Schwefelnatrium *(Sulfostibias trinatricus*, *Natrium sulfostibicum tribasicum)*, und als Chlorsalz das krystallisirbare chlorgoldsaure Chlornatrium *(Chlorauras natricus*, *Natrium chloraurieum)* erwähnt werden.

Was unter Wasserstoffsäuren zu verstehen.

Die noch zuweilen übliche Bezeichnung Wasserstoffsäuren für eine gewisse Klasse von sauerreagirenden Wasserstoffverbindungen hat eine durchaus andere Bedeutung als die Bezeichnungen Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren u. s. w., indem in ersteren der Wasserstoff keineswegs das säurende Princip ist, wie Sauerstoff und Schwefel in den letzteren, sondern vielmehr das gesäuerte Radical. Der Name Wasserstoffsäuren bezeichnet daher eine Reihe von Säuren, welche ein und dasselbe Radical, nämlich Wasserstoff, aber einen verschiedenen Säureerzeuger (Schwefel, Chlor, Iod u. s. w. enthalten. Wird die eine oder die andere von diesen Wasserstoffsäuren (Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäuren) mit einer Sauerstoffbase, also einem basischen Oxyde, zusammengebracht, so entsteht zwar eine neutrale Verbindung, dieselbe ist aber kein Salz in der eben bemerkten Bedeutung des Wortes, denn sie ist nicht das Product der wechselseitigen Vereinigung der beiden zusammengebrachten Verbindungen, sondern vielmehr das Product einer wechselseitigen Zersetzung beider. Es entsteht Wasser und eine aus dem Radical des Oxyds und dem Säureerzeuger der Säure bestehende Verbindung erster Ordnung. So geben beispielsweise Chlorwasserstoffsäure und Natriumoxyd nicht chlorwasserstoffsaures Natriumoxyd, sondern Wasser und Chlornatrium. Weil aber die letztere Art von Verbindungen in Betreff ihrer Entstehungs- und Zersetzungsweise und ebenso in Betreff ihrer Neutralität so viel scheinbare und wirkliche Uebereinstimmung mit den wahren Salzen darbieten, auch diejenige Verbindung, von welcher der Name Salz herrührt, unser gemeines Kochsalz nämlich, dahin gehört, so glaubte Berzelius dieselben von den Salzen nicht trennen zu dürfen. Er bildete aus ihnen eine eigene Klasse von Salzen, welche er Haloidsalze nannte, während er die aus der wirklichen Vereinigung von Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren, Selensäuren und Tellursäuren mit gleichnamigen Basen hervorgehenden wirklichen Salze als Amphidsalze bezeichnete. Berzelius unterschied drei Arten von Haloid-

Amphid- und Haloidsalze.

salzen, nämlich: neutrale, saure und basische. Neutrale Haloidsalze nennt er die aus der wechselseitigen Einwirkung eines basischen Oxyds und einer sogenannten Wasserstoffsäure hervorgehenden Producte, sofern darin nichts von unverändertem Oxyd und unveränderter Säure enthalten war; basische Haloidsalze nannte Berzelius dieselben, wenn darin noch unverändertes Oxyd, saure Haloidsalze, wenn darin noch unveränderte Säure enthalten war. Ein neutrales Haloidsalz war z. B. das Kochsalz, und ebenso das Quecksilberchlorid, hervorgegangen aus der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Quecksilberoxyd, ein basisches Haloidsalz war die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, sauerstoffbasisches Quecksilberchlorid, gegenwärtig Quecksilberoxychlorid *(Oxychloretum hydrargyricum)* genannt; ein saures Haloidsalz endlich war die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorwasserstoff, saures Quecksilberchlorid, chlorwasserstoffsaures Quecksilberchlorid *(Chlorhydras hydrargyricus)* genannt.

Aeltere Ansicht von den Salzen.

In älterer Zeit war der Begriff, welchen man mit dem Worte Salz verband, ein noch viel ausgedehnterer. Man bezeichnete, ohne auf die Zusammensetzungsweise Rücksicht zu nehmen, mit dem Namen Salz alles, was in Wasser löslich war und in Folge dessen irgend eine Wirkung auf die Geschmacksorgane ausübte; man unterschied je nach der Art dieser Wirkung saure Salze, wohin nicht bloss alle wirklichen Salze von saurem Geschmacke, z. B. das Sauerkleesalz *(Sal Acetosellae)*, der Weinstein, der Alaun, sondern auch die Säuren selbst, z. B. die Weinsäure *(Sal essentiale Tartari)*, die Bernsteinsäure *(Sal volatile Succini)* gehörten, ferner Laugensalze, d. h. die dem Wasser, worin sie sich lösten, einen laugenhaften Geschmack ertheilenden Substanzen, daher die Namen: vegetabilisches, mineralisches und flüchtiges Laugensalz für das, was wir gegenwärtig kohlensaures Kali, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon nennen. Neutralsalze nannte man die aus der wechselseitigen Einwirkung eines sauren Salzes und eines Laugensalzes hervorgehenden Verbindungen, z. B. das Glaubersalz, das Kochsalz. Mittelsalze wurden die im Wasser löslichen Verbindungen genannt, welche sich beim Zusammenbringen einer Säure mit einer sogenannten Erde bildeten, wie z. B. das Bittersalz, der Gyps. Metallsalze nannte man die im Wasser löslichen Verbindungen, zu deren Bestandtheilen ein Schwermetall gehörte, so der grüne und blaue Vitriol, das Aetzsublimat. Viele Stoffe, welche wir gegenwärtig unzweifelhaft als Salze betrachten, weil sie durch wechselseitige Vereinigung einer Säure und einer Base sich erzeugen lassen, wurden gar nicht zu den Salzen gerechnet, weil sie als im Wasser unlöslich geschmacklos waren, z. B. kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Baryt. Der Begriff Salz entbehrte, wie man sieht, aller wissenschaftlichen Grundlage. Ganz ähnlich verhält es sich auch mit den Benennungen der einzelnen Salze, welche mehrentheils ganz willkürlich gebildet waren und selten eine Andeutung in Betreff der Zusammensetzung zeigten, so die Namen *Sal mirabile Glauberi (Natrum sulfuricum), Arcanum duplicatum (Kali sulfuricum), Sal narcoticus Vitrioli (Acidum boricum), Sal tartari (Kali carbonicum)* u. v. a.

Die ersten erfolgreichen Versuche, eine durchgreifend auf wissenschaftliche Grundsätze basirte Nomenclatur der chemischen Verbindungen und somit auch der Salze aufzustellen und in die Chemie einzuführen, verdanken wir Lavoisier, dem Gründer der antiphlogistischen Theorie. Die 1811 von Berzelius bei Gelegenheit einer von ihm besorgten neuen Ausgabe des schwedischen Pharmakopöe aufgestellte wissenschaftliche lateinische chemische Nomenclatur ist nur eine weitere, den Fortschritten, welche die Chemie seitdem gemacht hatte, angepasste Ausführung der von Lavoisier im Vereine mit Guyton-Morveau, Berthollet, Fourcroy Ende des vorigen Jahrhunderts geschaffenen chemischen Nomenclatur, und beide haben im Laufe der Zeit in ausserordentlichem Grade dazu beigetragen, das Studium der Chemie zu fördern und hierdurch auch die Grenzen dieser Wissenschaft zu erweitern.

# Vom Wasser.

## Physikalische Verhältnisse des Wassers.

Verhalten des Wassers zur Wärme.

§ 23. Das Wasser ist der Repräsentant des tropfbarflüssigen Aggregatzustandes, welcher wesentlich dadurch charakterisirt ist, dass den diesen Zustand darbietenden Körpern eine solche Verschiebbarkeit der Theile zukommt, dass dieselben jeden gegebenen Raum nach allen Seiten hin, wo sie einen Druck ausüben, erfüllen, und in freier, von keinen Wandungen eingeschlossener Form Tropfen bilden. Es kommt jedoch der tropfbarflüssige Aggregatzustand dem Wasser nicht dauernd zu, sondern ist von äusseren Temperaturverhältnissen abhängig. Bei Temperaturen unterhalb dem Nullpunkte des Réaumur'schen und des Celsius'schen Thermometers und unterhalb + 32° des Fahrenheit'schen Thermometers (vergl. S. 8) geht das Wasser allmählich durch Abgabe von Wärme an die Umgebung in den festen Zustand über und wird zu Eis, es gefriert. Wie das Wasser, so verhalten sich in dieser Beziehung die meisten tropfbarflüssigen Körper, doch stimmt deren Gefrierpunkt selten mit dem des Wassers überein, ist vielmehr bald höher (Eisessig), bald niedriger (Quecksilber). Auch giebt es tropfbarflüssige Körper, welche bis dahin durch keine noch soweit getriebene Abkühlung zum Gefrieren haben gebracht werden können (z. B. Weingeist).

Nicht immer tritt übrigens beim Erkalten des Wassers unter 0° C. ein Gefrieren desselben ein, es kann vielmehr unter Umständen bis mehrere Grade darunter unter Beibehaltung seines flüssigen Zustandes erkaltet werden, nämlich:

Ueberschmelzung.

a. bei vorsichtigem, sehr langsamem und ruhigem Erkalten in einem Gefässe mit glatten Wandungen — das Gefrieren tritt unter solchen Verhältnissen wohl erst bei — 10° und darunter ein, besonders beim Bewegen, dann aber augenblicklich und unter Steigerung der Temperatur bis zu 0°. Man hat diese Erscheinung, welche noch bei mehreren anderen flüssigen oder geschmolzenen Körpern (Eisessig, viele Salzlösungen, Schwefel, Phosphor) sich wahrnehmen lässt, mit dem Namen Ueberschmelzung bezeichnet;

Ausdehnung beim Erstarren.

b. bei festem Verschluss in damit angefüllten Gefässen mit starken Wandungen, welche dem Ausdehnungsbestreben hinreichenden Widerstand entgegensetzen, denn Eis ist minder dicht als Wasser in dem Verhältniss von 918 : 1000, schwimmt daher auf Wasser. Ist nun das Wasser in einem Gefässe eingeschlossen, welches diese Ausdehnung nicht gestattet, so bleibt es flüssig; nicht hinreichend starke Gefässe werden zersprengt. — Noch manche andere Körper verhalten sich in dieser Beziehung dem Wasser ähnlich, so flüssiges Wismuth, Gusseisen, Silber, Bleioxyd, während sonst im Allgemeinen die Stoffe bei ihrem Uebergange aus dem tropfbaren in den festen Zustand sich zusammenziehen, schwinden (Schwefel, Phosphor, Zink, Blei).

Die Wirkung, welche die Ausdehnung des Wassers im Momente seines Erstarrens ausübt, wird dem Drucke von 1000 Atmosphären gleich geschätzt. Das entstandene Eis erleidet aber durch weitere Abkühlung keine weitere Ausdehnung, sondern umgekehrt, wie alle festen Körper, eine Zusammenziehung, welche sogar im Verhältnisse zu andern festen Körpern sehr beträchtlich ist.

c. bei Aufgelöstsein irgend eines Körpers darin. Wasser z. B., welches $^1/_1$ seines Gewichtes Kochsalz enthält, gefriert erst bei — $15^1/_2{}^0$ C., Seewasser, worin $^1/_{30}$ Salz aufgelöst ist, gefriert bei — $2{,}2^0$ C. Das Gefrierende ist reines Wasser, das Flüssigbleibende wird daher um so salzreicher. Aehnlich verhält es sich mit weingeisthaltigem Wasser.

§ 24. Bringt man unter $0^0$ C. erkaltetes Eis in einen über $0^0$ C. erwärmten Raum, so in ein Winterzeit geheiztes Zimmer, so nimmt das Eis aus der warmen Umgebung Wärme auf und dessen Temperatur steigt. Hat diese letztere $0^0$ erreicht, so hört die weitere Temperaturzunahme des Eises auf, und alle noch weiter in das Eis übergehende Wärme wird verbraucht, um es aus dem festen in den flüssigen Zutsand überzuführen, oder mit andern Worten, zu schmelzen. Durch Versuche hat man gefunden, dass 1 Pfund Eis von $0^0$, um in Wasser von derselben Temperatur verwandelt zu werden, genau soviel Wärme erfordert, als zur Erwärmung von 1 Pfund Wasser von $0^0$ bis auf + $80^0$ erforderlich ist. In 1 Pfund Wasser von $0^0$ sind also 80 Wärmeeinheiten mehr enthalten, als in ebenso viel Eis von gleicher Temperatur. Diese Wärme, welche hier weder durch das Gefühl, noch durch das Thermometer wahrgenommen werden kann, wird gebundene oder auch latente (verborgene) Wärme, oder auch in dem gegebenen Falle Flüssigkeitswärme, sofern sie als Ursache der Flüssigkeit des an und für sich festen Körpers angesehen wird, genannt. Wirkung der Wärme auf Eis. Latente Wärme.

Lavoisier und Laplace hatten aus ihren Versuchen die Zahl 75 abgeleitet; neuere von andern Physikern mit Benutzung verfeinerter Apparate angestellte Versuche haben etwas abweichende Zahlen ergeben, so 79,25 (De la Provostaye und Desains), 79,24 und 79,06 (Faraday), 80 (Person), 80,34 (Hess), daher auch die Zahl 80 gegenwärtig allgemein angenommen wird.

In der Physik gilt als Wärmemaass (Wärmeeinheit, Calorie) die Wärmequantität, welche erfordert wird, um die Temperatur von 1 Kilogrm. Wasser um $1^0$ C. zu erhöhen; diese Wärmemenge reicht aus um, 1 Kilogrammgewicht auf eine Höhe von 424 Meter zu heben, daher auch 424 Meterkilogramm = 1 mechanisches Wärmeäquivalent.

Wie das Eis, so verhalten sich auch die meisten festen Körper, nur bieten sich je nach der Art derselben mehr oder weniger grosse Unterschiede in Betreff der Schmelztemperatur (Schmelzpunkt) und in Betreff der Quantität der hierbei latent werdenden Flüssigkeitswärme dar. Bezeichnet man die Schmelztemperatur oder den Schmelzpunkt des Eises mit $0^0$ C., so ist sie für Quecksilber — $40^0$, für Schwefel + $109^0$, für Zinn + $228^0$, für Blei + $322^0$, für Zink + $400^0$, für Silber + $1000^0$, für Eisen + $2000^0$, für andere Körper, z. B. Platin, noch höher, und noch andere sind noch gar nicht geschmolzen worden (Kohlenstoff, Kalk). Der Schmelzpunkt ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

Unter den starren zusammengesetzten Körpern, besonders denjenigen organischen Ursprungs, giebt es übrigens viele, welche sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen darum nicht verflüssigen lassen, weil sie beim Erwärmen noch unterhalb ihres Schmelzpunktes eine Entmischung (Zersetzung) erleiden, z. B. der Zucker, die Holzsubstanz und auch der Marmor (kohlensaurer Kalk) gehört dahin; doch auch letzterer und andere ähnliche können geschmolzen werden, wenn die Erhitzung in dicht verschlossenen Gefässen, welche gasigen Entweichungsproducten keinen Ausgang gestatten, vorgenommen wird. Bei manchen geht der Schmelzung eine Erweichung voraus, so beim Eisen, welche getrennte Theile fähig macht, sich zu einem Ganzen vereinigen, gleichsam zusammenkneten zu lassen. Die Schweissbarkeit des Eisens, Platins, Palladiums wird dadurch bedingt. Das Schweissen.

Die Flüssigkeitswärme des Wassers ist grösser als bei irgend einem anderen geschmolzenen Körper. Sie beträgt, nach den Versuchen von Person, wenn beim Wasser 80 Wärmeeinheiten, bei

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quecksilber | 2,82 | Zinn | 14,25 |
| Phosphor | 5,0 | Silber | 21,1 |
| Blei | 5,4 | Zink | 28,1 |
| Schwefel | 9,4 | Chlorcalcium | 40,7 |
| Iod | 11,7 | Salpeter | 47,4 |
| Wismuth | 12,6 | Natronsalpeter | 63,0 |
| Cadmium | 13,6 | | |

Flüssigkeitswärme, deren quantitative Feststellung.

Die Flüssigkeitswärme des Wassers von 0° lässt sich am einfachsten auf die Weise erkennen und wohl auch quantitativ bestimmen, dass man eine bestimmte Gewichtsmenge Eis von 0° in eine ebenfalls bestimmte Gewichtsmenge warmen Wassers von bestimmter Temperatur bringt, und, nachdem es geschmolzen, die Temperatur des gesammten Wassers feststellt. Man würde auf diese Art finden, dass 1 Pfund Eis von 0° und 1 Pfund Wasser von 100° 2 Pfund Wasser von + 10° (mit Zugrundlegung der Person'schen Zahl) liefern. Hätte man dagegen 1 Pfund Wasser von 0° mit 1 Pfund Wasser von 100° gemischt, so würde man 2 Pfund Wasser von 50° erhalten. Es sind folglich im ersten Versuche 80 Wärmeeinheiten latent geworden.

Bei den Metallen, welche wie Zinn und Blei erst in höherer Temperatur schmelzen, lässt sich die Flüssigkeitswärme derselben am besten durch die Beobachtung der Abkühlungszeiten von 10 zu 10° wahrnehmen und feststellen. Man beobachtete nämlich, dass sehr erhitztes geschmolzenes Zinn von 290 auf 280° in 14 Secunden, von 240 auf 230° in 23 Secunden abkühlte, aber zur Abkühlung von 230 bis 220°, wo es fest wurde, 560 Secunden Zeit gebrauchte; man schliesst also mit Recht, dass in dieser verhältnissmässig so sehr langen Zeit nicht allein die freie Wärme, sondern auch die im flüssigen Zinn enthaltene latente Wärme entweicht, und dadurch die Abkühlung diese bedeutende Verzögerung erfährt. Dieser Schluss ist aber in der That um desto mehr begründet, als nachher die Abkühlung wieder schneller fortgeht und z. B. in dem vorigen Versuche die Abkühlung des festgewordenen Zinns von 220 auf 210° nur 33 Secunden forderte. Rudberg, von dem diese Versuche herrühren, schloss daraus, dass ein Gewichtsth. flüssiges Zinn soviel Wärme latent enthält, als erforderlich ist, um 1 Gewichtsth. Wasser um $13^{1}/_{3}$° zu erwärmen. Dieses Resultat stimmt aber sehr nahe mit dem obigen überein, welches später von Person auf anderem Wege gewonnen worden.

§ 25. Wird ein geschmolzener Körper ohne weitere Zuführung von Wärme in einem Raume, dessen Temperatur niedriger ist als der Schmelzpunkt des betreffenden Körpers, sich selbst überlassen, so entweicht dessen Flüssigkeitswärme allmählich in die Umgebung, und der flüssige Körper kehrt in den starren Zustand zurück. Hierbei zeigen aber viele Körper die interessante Erscheinung, dass ihre Theile nicht zu einer formlosen Masse erstarren, sondern, wenn Raum gegeben ist, zu einem oder mehreren regelmässig gestalteten Ganzen sich anhäufen, oder mit anderen Worten, zu festen Aggregaten sich gestalten, welche von geradlinigen ebenen, unter gewissen Winkeln zusammenstossenden Flächen begrenzt sind. Man nennt diese Erscheinung Krystallisiren, Krystallisation, die Körper, welche sie darbieten, krystallisirbar.

Was man unter Krystallisiren versteht.

Das Krystallisiren ist der Erfolg einer dem Körper inwohnenden eigenthümlichen Kraft, welche jedoch keineswegs allen festen Körpern zukommt, denn es giebt auch welche, besonders unter den organischen, die dieser Eigenthümlichkeit ermangeln, so die Gummiarten und viele vegetabilische und fossile Harze. Man nennt solche Körper amorph, die Erscheinung selbst Amorphie. Viele krystallisirbare Körper haben eine so vorherrschende Tendenz, sich regelmässig zu gestalten, dass sie im festen Zustande nur krystallinisch vorkommen, manche

andere dagegen können willkürlich krystallinisch und amorph gewonnen werden (Kohlenstoff, Schwefel, Kieselsäure, kieselsaurer Kali-Kalk, im amorphen Zustande Glas, im krystallinischen Réaumur'sches Porcellan genannt, ferner arsenige Säure, Zucker u. v. a.), doch bedingen diese verschiedenen Zustände auch Verschiedenheiten in den anderweitigen physikalischen Eigenschaften, so in der Farbe, Wärmecapacität, Härte, dem specifischen Gewichte, dem Schmelzpunkte u. s. w. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ist sehr häufig von Lichtentwickelung begleitet, so bei der arsenigen Säure, bei dem Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und Natron, welches, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von wasserleerem schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali bereitet, beim Erstarren zunächst eine glasige amorphe Masse darstellt, aus der siedendheiss gesättigten Lösung in Wasser aber unter lebhafter Lichtentwickelung auskrystallisirt.

**Wodurch die Krystallisation begünstigt wird.**

Damit die Krystallisation vor sich gehe, ist es mit wenigen Ausnahmen nothwendig, dass der betreffende Körper in dem flüssigen, dem tropfbarflüssigen oder dem elastisch-flüssigen Zustande sich befinde, wodurch die Theilchen den zu ihrer regelmässigen Anordnung erforderlichen Grad von Beweglichkeit erlangen, doch kann der erstere ausser durch Wärme allein auch durch einen andern, an und für sich flüssigen Stoff, in welchem der zu krystallisirende Körper ohne Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit löslich ist, hervorgerufen werden, so z. B. durch Wasser (die meisten Salze), Weingeist (die Alkaloide), Terpentinöl (Schwefel), Schwefelkohlenstoff und Chloroform (Schwefel, Phosphor und Iod). Indess kommen auch, wie gesagt, Fälle vor, wo starre Körper ohne krystallinische Structur oder von gewisser krystallinischer Gestaltung ohne vorgängige Verflüssigung krystallinisch werden (der amorphe Schwefel, die amorphe arsenige Säure) oder eine andere krystallinische Structur annehmen, z. B. das Quecksilberiodid.

Die ausserordentlich zahlreichen und mannigfaltigen Formen, welche die krystallisirten Körper, die natürlichen, wie die künstlich erzeugten, darbieten, lassen sich auf einige wenige Urverhältnisse in Bezug auf die Beschaffenheit ihrer Lineardimensionen (Axen), rücksichtlich deren Zahl, Lage, Gleichheit und Ungleichheit, zurückführen, von denen die übrigen alle abgeleitet werden können. Es ordnen sich in dieser Beziehung die krystallisirten Körper zu einigen wenigen streng getrennten Gruppen, deren einzelnen Gliedern das eine oder das andere Urverhältniss zu Grunde liegt.

Man nennt diese Gruppen Krystallsysteme, und unterscheidet deren sechs, nämlich:

**Die verschiedenen Krystallsysteme.**

1. Drei Hauptdimensionen stehen auf einander senkrecht und sind alle gleich.

Die diese Verhältnisse darbietenden Gestalten machen das reguläre (sphäroidische, gleichgliedrige, tessurale, tesserale) Krystallsystem aus, welches wieder in das *a*) homoëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nach vier entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen sich zeigt, und in das *b*) hemiëdrisch-reguläre, wenn an jedem Ende der Axen nur nach zwei entgegengesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen auftritt, zerfällt. Zu *a* gehören von einfachen Formen der regelmässige Sechsflächner (Würfel) (Fig. 3), der regelmässige Achtflächner (Fig. 4), der rhombische Zwölfflächner (Fig. 5, pag. 30), der ungleichseitige Vierundzwanzigflächner (Trapezoëder) (Fig. 6, pag. 30), der Viermal-Sechsflächner (Pyramidenwürfel) (Fig. 7, pag. 30), der Dreimal-Achtflächner (Pyramidenflächner) Fig. 8, pag. 30). Zu *b* gehören unter Anderem noch der durch Verschwinden von vier Flächen des regulären Achtflächners entstehende reguläre Vierflächner (hemiëdrischer Achtflächner) (Fig. 9*a* und *b*, pag. 30) und der durch Verschwinden von zwölf Flächen des Pyramidenwürfels entstehende fünfseitige Zwölfflächner (hemiëdrischer Pyramidenwürfel) (Fig. 10*a* und *b*, pag. 30).

Fig. 3.

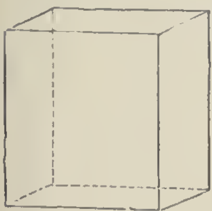
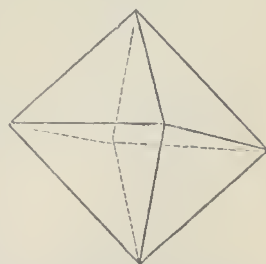
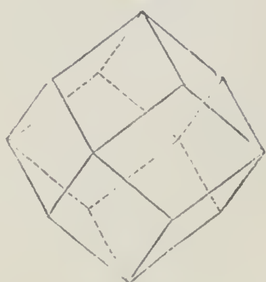
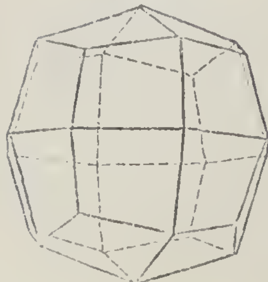
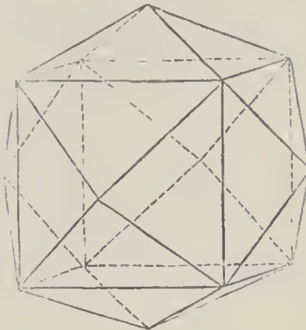


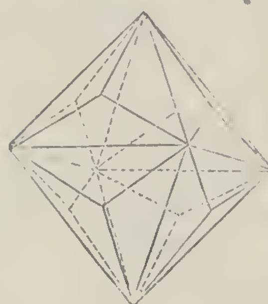
Fig. 4.

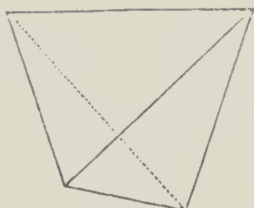


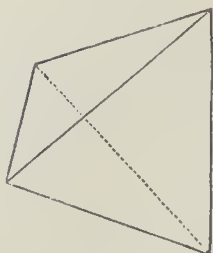

Fig. 5.

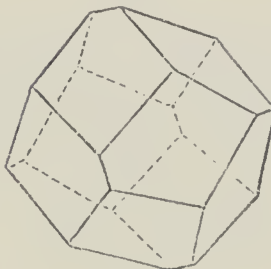

Fig. 6.

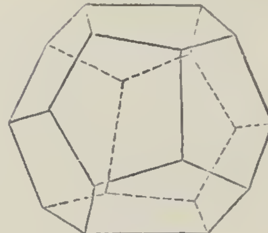

Fig. 7.


Fig. 8.


Fig. 9*a*.


Fig. 9*b*.


Fig. 10*a*.


Fig. 10*b*.

## Uebersicht der wichtigsten im regulären System krystallisirenden Substanzen.*)

### *A.* Mineralien.

Regulär krystallisirte Körper.

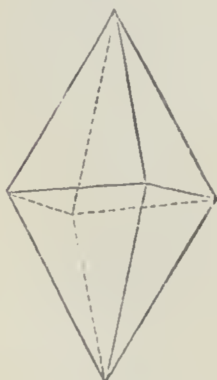
Die Mehrzahl der Metalle, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Blei. — Diamant, Speisskobalt, Rothkupfererz, Flussspath, Bleiglanz, Zinkblende, Silberglanz, Eisenkies, Kobaltglanz, Fahlerz, Spinell, Gahnit, Magneteisen, Chromeisen, Granat, Leucit, Boracit.

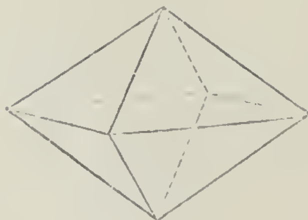
### *B.* Chemische Präparate.

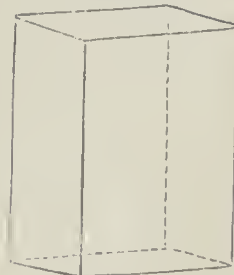
Phosphor, arsenige Säure, antimonige Säure, Kupfersulfuret, Kupferchlorür, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Iodkalium, Bromnatrium, Chlorlithium, Cyankalium; Doppelchlorüre von Kalinm oder Ammonium und Platin, Iridium, Palladium und Zinn; Doppelcyanüre von Kalium und Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber; salpetersaurer Baryt und Strontian, salpetersaures Bleioxyd, Alaun, Natriumsulfantimoniat.

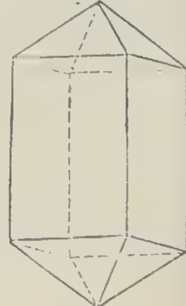
Quadratisches Krystallsystem.

2. Drei Hauptdimensionen stehen auf einander senkrecht, aber nur zwei davon sind gleich. Die dieses Verhältniss darbietenden Formen bilden das quadratische (viergliedrige, zwei- und einaxige, pyramidale, tetragonale) Krystallsystem, zu welchem von hemiëdrischen einfachen Gestalten

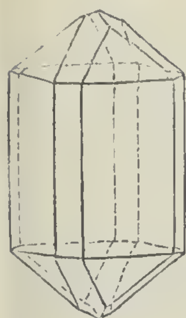

Fig. 11.


Fig. 12.


Fig. 13*a*.


Fig. 13*b*.

*) Diese und die nachfolgenden Uebersichten sind aus **C. F. Rammelsberg**'s Lehrbuch der Krystallkunde (Berlin 1852) entnommen. Dieses Werk, sowie desselben Verfassers Handbuch der krystallographischen Chemie (Berlin 1855) sind ganz besonders für Pharmaceuten, welche sich mit der Lehre von den Krystallen näher bekannt machen wollen, zum Selbststudium geeignet.


Fig. 13c.

der spitze (Fig. 11, pag. 30) und der stumpfe quadratische Achtflächner (Fig. 12, pag. 30), die quadratische Säule (Fig. 13*a*, *b* pag. 30, *c*, *d*) und die gleichkantige, achtseitige, Säule gehören.


Fig. 13d.

### Uebersicht der wichtigsten im quadratischen System krystallisirenden Substanzen.

*A.* Mineralien.

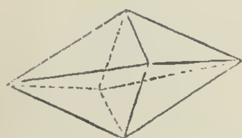
Zinnstein, Rutil, Braunit, Hausmannit, Kupferkies, Scheelit, Zirkon, Vesuvian.

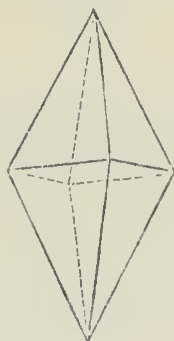
*B.* Chemische Präparate.

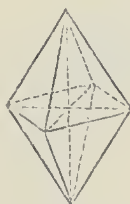
Zinn, Quecksilberchlorür, Quecksilberiodid, phosphorsaures Kali, phosphorsaures Ammoniumoxyd, arseniksaures Kali, arseniksaures Ammoniumoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, Cyanquecksilber, Kaliumeisencyanür.

Rhombisches Krystallsystem.

3. Drei Hauptdimensionen stehen senkrecht aufeinander, aber alle drei sind ungleich. Rhombisches (ein- und einaxiges, zwei- und zweigliedriges, orthotypes) Krystallsystem. Von einfachen Gestalten gehören unter Anderem dahin der rhombische Achtflächner (Fig. 14, 15*a* und *b*), der rechtwinkelige Achtflächner (Fig. 16), die gerade rhombische (Fig. 17) und die rechtwinkelige Säule (Fig. 18*a*, *b*, *c*).


Fig. 14.


Fig. 15*a*.


Fig. 15*b*.

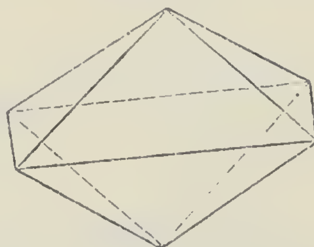

Fig. 16.


Fig. 17.


Fig. 18*a*.


Fig. 18*b*.


Fig. 18*c*.

### Uebersicht einiger wichtiger im rhombischen System krystallisirenden Substanzen.

*A.* Mineralien.

Rhombisch krystallisirte Körper.

Schwefel, Goethit (Nadeleisenerz), Manganit, Wismuthglanz, Antimonglanz, Auripigment, Kupferglanz, Strahlkies, Arsenikkies, Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol, Anhydrit, Aragonit, Witherit, Strontianit, Weissbleierz, Olivin, Staurolith, Kieselzinkerz, Stilbit, Topas, Wolfram.

*B.* Chemische Präparate.

Iod, Quecksilberiodid (gelbes), Quecksilberchlorid, Chlorbaryum, schwefelsaures, chromsaures und selensaures Kali, schwefelsaures Ammoniumoxyd, Salpeter, wasserfreies schwefelsaures Natron und Silberoxyd, überchlorsaures und übermangansaures Kali, schwefelsaure Talkerde (Bittersalz), schwefelsaures Zinkoxyd und Nickeloxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenfrischschlacke, Citronensäure, zweifach äpfelsaures Ammoniumoxyd, ameisensaurer Baryt, neutrales und zweifach oxalsaures Ammoniumoxyd, zweifach weinsteinsaures Kali (Weinstein) und Ammoniumoxyd, die Doppelsalze von weinsteinsaurem Kali mit weinsteinsaurem Natron (Seignettesalz), Ammoniumoxyd (Ammoniakweinstein) und Antimonoxyd (Brechweinstein).

Klinorhombisches Krystallsystem.

Fig. 19*a*.

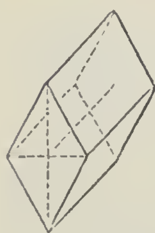
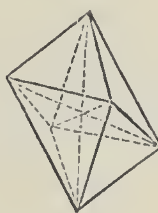


Fig. 19*b*.



Fig. 19*c*.



4. Drei Hauptdimensionen, wovon zwei schief aufeinander stehen, beide aber gegen die dritte rechtwinkelig geneigt und alle drei ungleich sind. Klinorhombisches (monoklinoëdrisches, zwei- und eingliedriges, hemiorthotypisches) Krystallsystem. Die Hauptform ist die schiefe rhombische Säule (Fig. 19*a* und *b*) und der klinorhombische Achtflächner (Fig. 19*c*), eine schiefe, ungleichkantige, vierseitige Pyramide mit Abweichungen der Axe in der Ebene einer Diagonale, wie z. B. den Krystallgestalten des Boraxes, Gypses, Eisenvitriols zum Grunde liegen.

## Uebersicht der wichtigsten im klinorhombischen System krystallisirenden Substanzen.

*A.* Mineralien.

Klinorhombisch krystallisirbare Körper.

Realgar, Kupferlasur, Malachit, Gyps, Rothbleierz, Orthoklas (Feldspath), Augit, Hornblende, Epidot, Orthit, Titanit, Datolith.

*B.* Chemische Präparate.

Schwefel (geschmolzen), zweifach kohlensaures Kali und Ammoniumoxyd, neutrales (mit 10 Aeq. Wasser) und anderthalbfach kohlensaures Natron, kohlensaure Magnesia (mit 5 Aeq. Wasser), Borax (mit 10 Aeq. Wasser), chlorsaures Kali, phosphorsaures und arseniksaures Kali und Ammoniumoxyd, 3basisch phosphor- und arseniksaures Natron (mit 1 Aeq. basischen und 24 Aeq. Krystallwasser), Glaubersalz, Eisenvitriol und die Sulfate vom Manganoxydul, Kobaltoxyd etc. (mit 7 Aeq. Wasser); die Doppelsulfate von vielen Monoxyden und Kali oder Ammoniumoxyd, unterschwefeligsaures Natron. Oxalsäure, Weinsteinsäure, die essigsauren Salze von Natron, Baryt, Bleioxyd Kupferoxyd, Zinkoxyd; die oxalsauren Doppelsalze von $M^2O^3$ mit Kali oder Ammoniumoxyd; Kaliumeisen-(mangankobalt)cyanid, Rohrzucker, Asparagin, Piperin etc.

Fig. 20.



Klinorhomboïdisches Krystallsystem.

5. Drei Hauptdimensionen, sämmtlich schief aufeinander stehend und ungleich. Klinorhomboïdisches (triklinoëdrisches, ein- und eingliedriges, hemianorthotypisches) Krystallsystem. Die Grundform ist die schiefe Rhomboïdsäule (Fig. 20), wie z. B. in den Krystallen des Kupfervitriols. Ein klinorhomboïdischer Achtflächner erscheint nur selten und zwar nie in vollständiger, sondern nur in hälftiger oder vierteliger Ausbildung.

## Uebersicht der wichtigsten im klinorhombischen System krystallisirenden Substanzen.

### *A.* Mineralien.

Axinit, Albit, Oligoklas, Labrador, Anorthit.

### *B.* Chemische Präparate.

Borsäure, Kupfervitriol, schwefelsaures Manganoxydul mit 5 Aeq. Wasser, zweifach-chromsaures Kali, unterschwefeligsaurer Kalk, Gallussäure, Traubensäure, bernsteinsaures Natron, vierfach-oxalsaures Kali.

6. Vier Hauptdimensionen, wovon drei einander gleich in derselben Ebene liegen und sich unter Winkeln von 60° schneiden, während die vierte ungleiche auf den Ebenen der übrigen rechtwinkelig steht. Rhomboëdrisches (drei- und einaxiges, hexagonales) Krystallsystem (Krystallsystem des Eises), und zwar *a)* homoëdrisch-rhomboëdrisches (sechsgliedriges, wenn alle analogen Flächen vorhanden sind, sich also an jedem Ende der Seitenaxen nach oben und nach unten hin dasselbe Verhältniss der Flächen zeigt), und *b)* hemiëdrisch-rhomboëdrisches (drei- und dreigliedriges), wenn von je zwei mit einander parallelen Flächen die eine fehlt, sich also an jedem Ende der Seitenaxen Lage und Zahl der oberen Flächen von den unteren verschieden zeigen. Hauptformen von *a)* sind z. B. der sechsseitige Zwölfflächner (doppelsechsseitige Pyramide) (Fig. 21), die sechsseitige Säule (Fig. 22*a*) und die Combination beider (Fig. 22*b*); von *b)* der Rautenflächner (Rhomboëder) (Fig. 23). Rhomboëdrisches Krystallsystem.

Fig. 21.

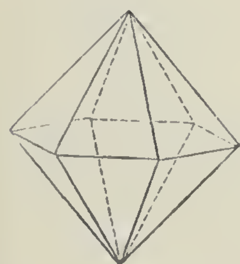


Fig. 22*a*.

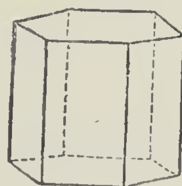


Fig. 22*b*.

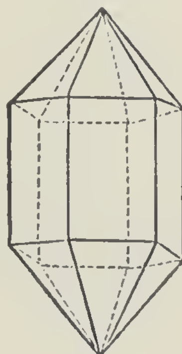


Fig. 23.



## Uebersicht der wichtigsten im rhomboëdrischen System krystallisirenden Substanzen.

### *A.* Mineralien.

Palladium, Osmium-Iridium, Quarz, Korund, Eisenglanz, Titaneisen, Magnetkies, Zinnober, Rothgültigerz, Kalkspath, Bitterspath, Magnesitspath, Eisenspath, Manganspath, Zinkspath, Pyromorphit, Mimetesit, Apatit, Beryll, Dioptas, Nephelin, Chabasit, Turmalin, Glimmer. Rhomboëdrisch krystallisirende Körper.

### *B.* Chemische Präparate.

Arsenik, Antimon, Wismuth, Tellur, Zinkoxyd, Chromoxyd, salpetersaures Natron, die unterschwefeligsauren Salze von Strontian, Kalk und Bleioxyd; die Verbindungen von Kaliumeisencyanür mit Cyaneisenbaryum, von Ammoniumeisencyanür mit Chlorammonium, von Traubenzucker mit Chlornatrium, von Aldehyd mit Ammoniak u. s. w.

---

Dimorphie.

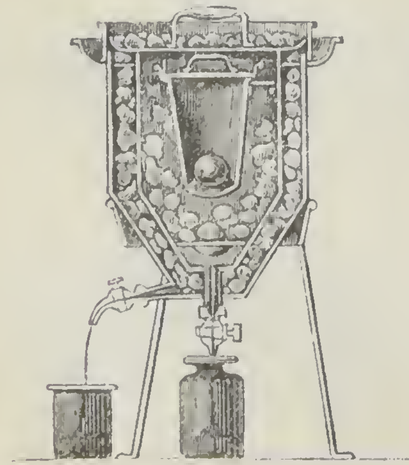
Ein und derselbe Körper kann in vielerlei secundären Formen krystallisiren, welche jedoch in den meisten Fällen nur einem einzigen Krystallsystem angehören und in Hinsicht der Winkel mit einander vereinbar und von einer gemeinschaftlichen Grundform abzuleiten, daher in der Wirklichkeit nicht wesentlich verschieden sind. So kommen beim Kalkspath mehrere hundert scheinbar sehr abweichende Krystallformen vor, welche jedoch alle dem drei- und dreigliedrigen System angehören und als deren Grundform ein stumpfes Rhomboëder angenommen wird. Indess kommt auch manchen Körpern die Eigenthümlichkeit zu, unter besonderen Verhältnissen Formen anzunehmen, welche wirklich wesentlich verschieden sind und sich nicht auf ein und dieselbe Grundform zurückführen lassen. Man nennt solche Körper dimorph (zweigestaltig). Ausgezeichnete Beispiele der Art bieten der Schwefel, der Kohlenstoff, der kohlensaure Kalk, das Iodquecksilber dar. Der Uebergang aus einer Gestaltungsweise in die andere geht, wie schon erwähnt, zuweilen sogar in dem festen Körper selbst ohne alle vorgängige Verflüssigung vor sich, so beim Schwefel und beim Iodquecksilber.

Wärmecapacität.

§ 26. Wird dem aus schmelzendem Eis entstandenen Wasser von $0^0$, nachdem die Schmelzung der ganzen Eisquantität vollendet, noch mehr Wärme zugeführt, so häuft sich diese als freie Wärme in dem Wasser an und bewirkt zunächst eine Steigerung der Temperatur. Dies findet bei allen Körpern statt, aber nicht in gleichem Maasse, d. h. verschiedene Körper bedürfen zur Steigerung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Graden der Zuführung ungleich grosser Wärmemengen oder, mit anderen Worten, verschiedene Körper besitzen eine verschiedene Wärmecapacität. Das Wasser hat unter allen flüssigen und festen Körpern die grösste Wärmecapacität. So erfordert z. B. 1 Pfund Wasser 30mal mehr Wärme als 1 Pfund Quecksilber, um auf eine gleiche Temperatur gebracht zu werden.

Specifische und relative Wärme;

Im Allgemeinen nennt man die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um gleiche Gewichte verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden zu erwärmen, die specifische Wärme der Körper, und setzt gewöhnlich, um für die verschiedene specifische Wärme verschiedener Körper bestimmte Zahlenausdrücke zu haben, die specifische Wärme des Wassers = 1 oder = 1000. Hiervon ausgehend ist also die spec. Wärme des Quecksilbers = $^1/_{30}$ = 0,033, oder $^{1000}/_{30}$ = 33,3. Die specif. Wärme eines Körpers multiplicirt mit seinem specif. Gewichte giebt seine relative Wärme, d. h. die durch eine Zahl ausgedrückte grössere oder geringere Wärmemenge, welche erfordert wird, um ein bestimmtes Volum des Körpers um ebensoviel Grade zu erwärmen, als ein gleiches Volum Wasser. So ist die relative Wärme des Quecksilbers = 33,3 × 13,6 = 452,88, die relative Wärme des Wassers = 1000 gesetzt.


Fig. 24.

wie sie ermittelt wird.

Zur Ermittellung der specifischen Wärme der Körper werden verschiedene Methoden befolgt, so die Methode

a) des Eisschmelzens mit Anwendung des nach Lavoisier benannten Calorimeters (Fig. 24). Es besteht aus drei in einander steckenden metallenen Gefässen, die durch kleine Drähte in gehöriger Entfernung von einander gehalten werden. Dass innerste ist von Draht geflochten und dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers; der Raum zwischen diesem und dem nächsten ist mit fein zerstossenem Eise angefüllt, ebenso der Raum zwischen diesem und dem dritten äussersten, damit die Temperatur der Luft keinen

Einfluss habe. Auf den Deckel wird ebenfalls Eis gebracht. Durch den am vertikalen Abflussrohr angebrachten Hahn wird das im mittleren Gefässe geschmolzene Eis abgelassen, wenn der im Innersten befindliche Körper bis zur Temperatur des Eises erkaltet ist. Durch den zweiten Hahn fliesst das durch die Luftwärme geschmolzene Eis ab. Flüssige Körper bringt man in ein Metallgefäss, dessen specif. Wärme man vorher bestimmt hat. Wenn der flüssige Körper und das Gefäss bis auf 0° erkaltet sind, so zieht man von dem Gewichte des geschmolzenen Eises das ab, was durch das Gefäss allein hätte geschmolzen werden müssen. Mittelst eines Pfundes Wasser von 100° C. würden in diesem Versuche 625 Grm., mittelst eines Pfundes Quecksilber von gleicher Temperatur nahehin 21 Grm. Eis geschmolzen worden sein; Verschiedene Methoden zur Bestimmung der spec. Wärme.

b) der Vermischung, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Körpers bis auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und dann mit Wasser vermischt oder in ein Gefäss mit Wasser eintaucht, dessen Temperatur durch die Abkühlung jenes Körpers erhöht wird. Kennt man nun die Quantität des Kühlwassers, hat man ermittelt, welche Temperatur es durch die Abkühlung des hineingebrachten Körpers erleidet, so lässt sich daraus die specif. Wärme dieses Körpers berechnen, denn diese verhält sich genau umgekehrt wie die Temperatur, bis zu welcher gleiche Gewichte verschiedener Körper durch eine gleich grosse Wärmemenge erwärmt werden.

1 Pfund Wasser von 7° mit 1 Pfund Quecksilber von 130° vermischt giebt eine Mischung, deren Temperatur 11° ist. Es hat folglich die Temperatur des Quecksilbers um 120° abgenommen, während das Wasser dadurch eine Temperaturerhöhung um nur 4° erfahren, und es ist folglich die Wärmecapacität des Wassers 30mal grösser als die des Quecksilbers. — Eine Mischung aus 1 Pfund Wasser von 10° und 1 Pfund Wasser von 30° zeigt eine Temperatur von 20°. Dagegen giebt 1 Pfund Olivenöl von 30° mit ebensoviel Wasser von 90° gemischt eine Mischung, deren Temperatur sehr nahe 70° beträgt, so dass also das Olivenöl 2° Wärme gewinnt für einen, den das Wasser verliert. Die specif. Wärme des Olivenöls ist demnach halb so gross als die des Wassers;

c) der Erkaltung, welche sich darauf gründet, dass gleich grosse Volume verschiedener erhitzter Körper zur Abkühlung bis zu einer gewissen Temperatur desto mehr Zeit erfordern, je grösser ihre relative Wärme. Diese letztere mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Körpers dividirt giebt die specif. Wärme. Die Erkaltungsgeschwindigkeiten gleich grosser Volume Wasser und Quecksilber von gleicher Temperatur verhalten sich zu einander = 1000 : 453; die relative Wärme des Quecksilbers ist somit 453, wenn die des Wassers 1000 ist, die specif. Wärme aber = $\frac{453}{13,6}$ = 33,3;

d) der Ausdehnung, welche nur bei gasförmigen Körpern anwendbar ist und sich darauf gründet, dass in einem Manometer eingeschlossene Gase je nach ihrer grösseren oder geringeren Warmecapacität einer verschiedenen Zeit bedürfen, um, in einem wärmeren Medium befindlich, durch die Erwärmung gleich stark ausgedehnt zu werden.

Nach den Versuchen von Regnault beträgt, die specif. Wärme des Wassers = 1000 genommen, die specif. Wärme der Betrag der specif. Wärme für verschiedene Körper.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Atmosphärischen Luft | 237.7 | Silbers | 57,0 |
| Wasserdampfes | 475.0 | Quecksilbers | 33,0 |
| Eises | 513.0 | Bleies | 31,4 |
| Eisens | 113,8 | Zinns | 57,0 |
| Zinks | 95,5 | Platins | 32,4 |
| Kupfers | 95,1 | Glases | 197,7 |

u. s. w. Auch hat Regnault, entgegen den Resultaten früherer Untersuchungen, gefunden, dass bei Gasen die specif. Wärme gleicher Gewichte sich weder mit ihrer Temperatur, noch mit ihrer Dichte merklich ändert.

3*

Verschiedene Aggregatzustände bedingen eine verschiedene Wärmecapacität.

Dagegen geht aus der Vergleichung der specif. Wärme des Eises, des Wassers und des Wasserdampfes hervor, dass ein und dasselbe materielle Substrat bei verschiedenen Aggregatzuständen auch eine verschiedene Wärmecapacität haben kann, denn, wie obige kleine Tabelle zeigt, so ist die Wärmecapacität des starren und des luftförmigen Wassers nahehin nur die Hälfte von der des tropfbarflüssigen Wassers. Endlich ist die Wärmecapacität eines und desselben Körpers auch bei unverändert bleibendem Aggregatzustande in verschiedenen Temperaturen verschieden, und zwar in höheren Temperaturen grösser als in niederen. Es betrage z. B. die specif. Wärme des eiskalten Wassers 1000, so beträgt die specif. Wärme des siedendheissen Wassers 1013. Die mittlere Wärmecapacität des Eisens hat sich zwischen $0^0$ und $+ 100^0 = 109{,}8$, zwischen $0^0$ und $300^0 = 121{,}8$ ergeben. Hiermit übereinstimmend ist auch die Erfahrung, dass bei einem und demselben Körper mit der Vermehrung der Dichte eine Verringerung der specif. Wärme verbunden ist. Gehämmerte oder zu Draht ausgezogene Metalle z. B. haben eine geringere Wärmecapacität als dieselben Metalle im gegossenen Zustande. Aehnlich verhält es sich mit dem Kohlenstoffe als Diamant (spec. Gew. = 3,5; spec. W. = 146,9), Graphit (spec. Gew. = 2,3; spec. W. = 202,7), Kohle (spec. Gew. = 1,3; spec. W. = 241,5).

Die specifische Wärme des Erdbodens ist nahehin wie die der Luft $^1/_4$ von der des Wassers. Hieraus ergiebt sich die schnellere Erkaltung der Erde und der Luft und zum Theil auch der Einfluss grosser Gewässer auf das Klima eines Landes.

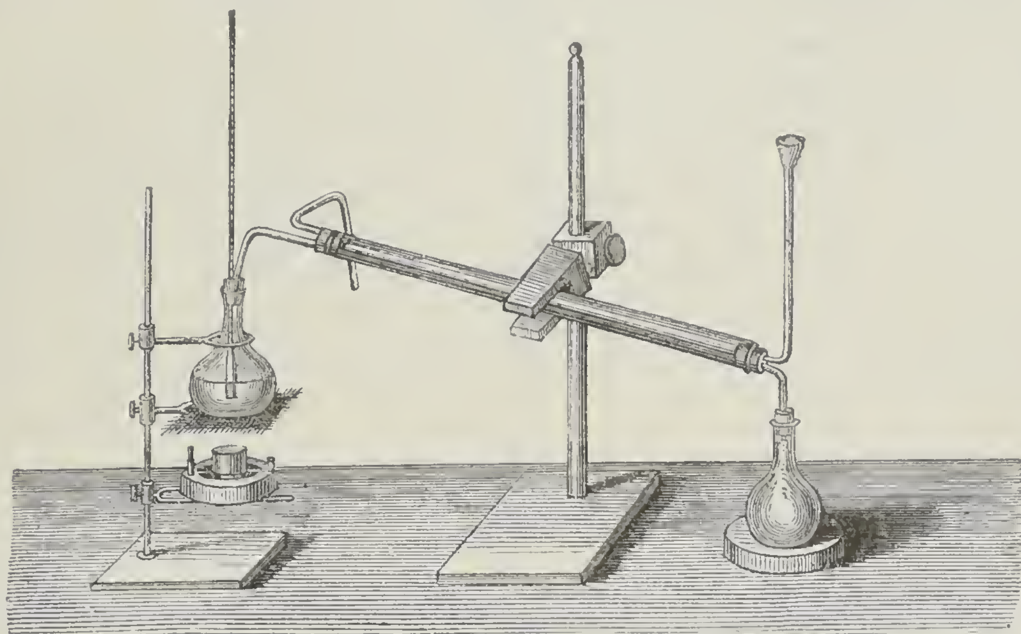
Das Sieden.

§ 27. Die Steigerung der Temperatur des Wassers durch Zuführung von Wärme erreicht bei einem Barometerstande von 28 Zoll endlich bei $+ 100^0$ des Celsius'schen, bei $+ 80^0$ des Réaumur'schen und bei $+ 212^0$ des Fahrenheit'schen Thermometers ihre Gränze; die dann in das Wasser noch weiter eintretende Wärme wird abermals latent und verwandt, um eine weitere Aenderung des Aggregatzustandes zu bewirken, welche sich durch die Erscheinung, welche man das Sieden nennt, kundgiebt. Das Wasser verwandelt sich in Gas oder Dampf, dessen Temperatur der des siedenden Wassers gleich ist und dessen Volum sehr nahe das 1700fache von dem des Wassers beträgt, woraus er entstanden. 1 Liter davon wiegt 0,59 Grm. und auf $0^0$ C. und $760^{mm}$ Barometerstand reducirt 0,8064 Grm. In einem Pfund von diesem Dampfe ist nahehin so viel Wärme im latenten Zustande enthalten, als zum Schmelzen von $7\,^1/_3$ Pfund Eis von $0^0$, oder als zum Erwärmen von $5\,^1/_2$ Pfund eiskalten Wassers bis zum Siedpunkte erforderlich, also $550^0$, wie man sich überzeugt hat, indem man mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln den Dampf innerhalb eines mit Eis umgebenen oder mit eiskaltem Wasser gefüllten Raumes sich verdichten liess.

Die Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper in Folge fortdauernd zugeführter Wärme durch seine ganze Masse hindurch in Dampf sich verwandelt, siedet, wird Siedepunkt genannt. Derselbe ist, wie bei festen Körpern der Schmelzpunkt, für verschiedene Körper ein verschiedener. Unter denselben Verhältnissen, wo der Siedepunkt des Wassers $+ 100^0$C. ist, ist der Siedepunkt des Aethers $+ 36^0$, des Weingeistes (0,798) $+ 78^0$, des Terpentinöls $+ 156^0$, der Schwefelsäure $+ 326^0$, des Quecksilbers $+ 360^0$.

Die Siedetemperatur giebt bei vielen Körpern, besonders organischen, ein wichtiges Kriterium ab für die Erkenntniss der Identität und der Reinheit, daher auch deren Feststellung in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit ist. Die untenstehende Fig. 25 stellt einen zu diesem Zwecke dienenden Apparat dar. Die

Fig. 25.



Erwärmung des Kochgefässes geschieht entweder im Wasserbade oder über freiem Feuer innerhalb des Drahtnetzes, je nachdem der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit niedriger oder höher ist als der des Wassers. Die Vorlage wird nur lose, jedenfalls nicht luftdicht, angefügt.

Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke.

Der Siedepunkt ist übrigens auch für einen und denselben Körper keine constante Grösse, sondern wechselt mit Zu- und Abnahme des auf der Flüssigkeit lastenden Drucks. Das Wasser siedet nur bei + 100° C., wenn, wie eben erwähnt, dieser Druck gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe. In dem Maasse, als der atmosphärische Druck zu- oder abnimmt, oder, was dasselbe ist, als das Quecksilber im Barometerrohre steigt oder fällt, steigt und fällt auch der Siedepunkt. Bei wenig verschiedenem Barometerstande bewirkt eine Veränderung des Luftdrucks von 1 Linie Quecksilberhöhe ein Fallen des Kochpunktes des Wassers um etwa $^1/_{12}$° C., bei sehr vermindertem Luftdrucke ist aber die Aenderung grösser. So fand Saussure auf dem Gipfel des Montblanc, bei 14650 Fuss Höhe und 16 Zoll Barometerstand, den Siedepunkt des Wassers = 84,4° C. Auf dem Grunde tiefer Schachten verhält es sich natürlicher Weise umgekehrt, da steigt der Siedepunkt um desto mehr über den normalen, in je grösserer Tiefe der Versuch ausgeführt wird. Es beruht hierauf die Möglichkeit, durch Beobachtung der Siedetemperatur des Wassers die Höhe oder Tiefe eines Ortes zu bestimmen. Ein zu solchem Zwecke eingerichtetes Thermometer führt den Namen Thermobarometer. Das Sinken des Siedepunktes des Wassers beträgt nahehin 1° C. auf 1062 Fuss Steigung.

Verkochen im luftverdünnten Raume.

Bei dem Verkochen wässeriger Flüssigkeiten hat man sehr häufig die Absicht, gewisse in dem Wasser aufgelöste feste Stoffe durch Verdampfen des ersteren in fester Form zu erhalten. Sind nun diese Substanzen von der Art, dass sie durch Einwirkung einer längere Zeit anhaltenden hohen Temperatur irgend eine nachtheilige Veränderung erleiden würden (z. B. Rohrzucker), so sucht man diesen

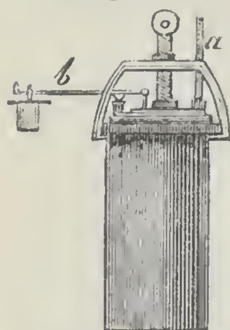
Uebelstand eben dadurch zu umgehen, dass man das Verkochen unter niederem Drucke, in luftverdünntem Raume, also bei niederer Temperatur vor sich gehen lässt. Dahin gehört z. B. das Verkochen des Zuckersyrups in den sogenannten Howard'schen Vacuumpfannen.

Andererseits kann aber auch durch künstliche Erhöhung des Drucks der Siedepunkt einer Flüssigkeit mehr oder weniger erhöht werden, so z. B. wenn man Wasser in einem Gefässe erhitzt, aus welchem der Dampf nur durch eine verhältnissmässig kleine Oeffnung entweichen kann. Durch eine kleine Oeffnung kann nämlich nur dann aller Dampf, welcher durch die in jedem Momente in die Flüssigkeit übergehende Wärme erzeugt wird, ausströmen, wenn durch die grössere Spannkraft des Dampfes eine grössere Ausströmungsgeschwindigkeit möglich geworden ist. Jene kann aber nur die Wirkung einer höheren Temperatur, und diese nur die Folge eines grösseren Druckes sein, welcher eben durch die grössere Spannkraft des Dampfes auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausgeübt wird. — Man benutzt dieses Verhalten, um in gewissen Fällen den mangelnden normalen Luftdruck zu ersetzen. In dem Hospiz auf dem St. Bernhard z. B., wo bei einer Höhe von 6750 Fuss und 22,4 Zoll Barometerstand das Wasser schon bei 92.3° C. siedet, würden sich Speisen nur sehr schwierig und mit verhältnissmässig grossem Aufwand an Brennmaterial, welches dort selten ist, in der gewöhnlichen Weise gar kochen lassen, in der angegebenen Weise geschieht es aber leicht.

Wie man den Siedepunkt des Wassers beliebig erhöhen kann.

Dadurch, dass man an der kleinen Oeffnung des Siedegefässes einen Verschluss anbringt, der sich erst dann öffnet, wenn die Spannkraft der Dämpfe und mithin auch die Temperatur des Wassers, aus dem sie sich erzeugen, eine gewisse Höhe erreicht haben, was man mittelst eines Gewichtes oder auch eines eingesenkten Thermometers beliebig bestimmen kann, ist es möglich, das Wasser bis zu sehr hoher Temperatur zu erwärmen, ohne dass es kocht, und dadurch Wirkungen zu erlangen, welche durch Wasser von gewöhnlicher Siedetemperatur zu erreichen nicht möglich ist. Ein derartig construirtes Siedegefäss ist der Papin'sche Topf oder Digestor (Fig. 26), so genannt nach seinem Erfinder Dionys Papin. Dieser Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefässe von Kupfer, dessen Wände im Stande sind, einen starken Druck auszuhalten. Eine Oeffnung im Deckel ist durch ein Ventil geschlossen, welches man durch ein an den Bügel *b* angehängtes verschiebbares Gewicht angemessen belasten kann. In einer zweiten Oeffnung des Deckels ist ein Thermomet r *a* angebracht, um die Temperatur beobachten zu können.

Fig. 26.




Beim Erhitzen des Wassers in verschlossenen Gefässen in der eben beschriebenen Weise nimmt die Spannkraft der Dämpfe, d. h. der Druck, welchen sie auf die einschliessenden Umgebungen ausüben, in viel rascherem Maasse zu, als die Temperatur, wie sich aus nachstehender kleinen Tabelle ergiebt.

Spannkraft des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

| Spannkraft in Atmosphären. | Entsprechende Temperatur. | Druck auf 1 □Centim. in Kilogramm. |
|---|---|---|
| 1 | 100 | 1,03 |
| $1\frac{1}{2}$ | 112,2 | 1,53 |
| 2 | 121 | 2,07 |
| $2\frac{1}{2}$ | 128,8 | 2,56 |
| 3 | 135,4 | 3,10 |
| 4 | 145 | 4,83 |
| 5 | 153 | 5,20 |
| 6 | 160 | 6,20 |
| 8 | 172 | 8,26 |
| 10 | 182 | 10,33 |
| 15 | 200 | 15,50 |

Hierauf beruht im Wesentlichen die Anwendung des gespannten Dampfes als drückende und bewegende Kraft.

§ 28. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit, somit auch des Wassers, kann auch bei bleibendem normalen Drucke eine Steigerung erleiden, und

zwar sowohl in Folge des Aufgelöstseins irgend eines festen Körpers in der betreffenden Flüssigkeit, als auch durch Wirkung der Flächenanziehung.

Gleichwie nämlich Salzgehalt den Gefrierpunkt des Wassers (S. 27) erniedrigt, so erhöht ein solcher auch den Siedepunkt. Eine gesättigte Auflösung von Kochsalz (41,2 Salz auf 100 Wasser) siedet bei 108,4° C., von salpetersaurem Natron (224,8 Salz auf 100 Wasser) siedet bei 121°, von kohlensaurem Kali (205 auf 100 Wasser) bei 133°, von salpetersaurem Kalk (362,2 auf 100 Wasser) bei 151°, von essigsaurem Kali (798 auf 100 Wasser) bei 169°, von Chlorcalcium (325 auf 100 Wasser) bei 179,5°. Eine Lösung aus gleichviel Chlorcalcium und Wasser siedet zwischen 128 und 130° C.; in dem Maasse als während des Siedens Wasser abdunstet steigt natürlicher Weise auch die Siedetemperatur. Erhöhung des Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe,

Man bedient sich solcher Auflösungen, besonders der letzteren, häufig, um innerhalb derselben Abdampfungs- oder Destillationsapparate und deren Inhalt mit grösserer Sicherheit oder auch innerhalb bestimmter Temperaturen zu erwärmen, und bezeichnet sie mit dem Namen Bad, daher die Ausdrücke Wasserbad (*Balneum maris*, davon die irrige Uebersetzung Marienbad), Chlorcalciumbad. — Man stellt (Fig. 27) die die zu erhitzende Flüssigkeit enthaltende Porcellan- oder Glasschaale in eine andere kupferne Schaale, deren oberer Rand nach innen korizontal vorsteht; diese Schaale wird mit Wasser oder mit der Chlorcalciumlösung gefüllt und dann durch eine untergesetzte Weingeistlampe oder auf sonst andere Weise erhitzt. Um denselben Apparat für grössere und kleinere Schaalen benutzten zu können, ist es gut, mehrere flache, nach innen vertiefte Ringe (Fig. 28) von verschiedener Weite zu haben, mittelst deren man die Oeffnung des kupfernen Gefässes nach Erforderniss verengen kann.

Fig. 27.

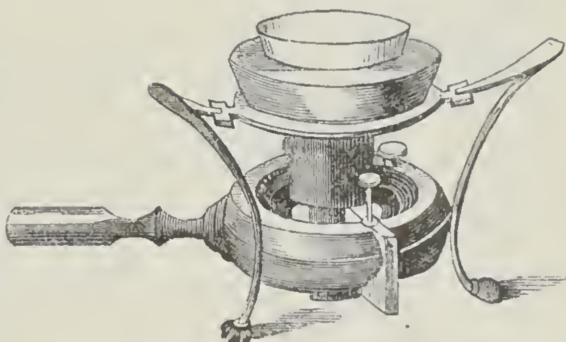


Fig. 28.



Die Wirkung der Flächenanziehung kann ebenfalls, wie erwähnt, unter günstigen Umständen eine Erhöhung des Siedepunktes mancher Flüssigkeiten weit über den normalen, so bei dem Wasser bis 135°, herbeiführen. Man nimmt solche Erscheinung besonders dann wahr, wenn die betreffende Flüssigkeit entweder ursprünglich, oder in Folge vorgängiger längerer Erhitzung luftleer ist und sich auch unterhalb ihres normalen Siedepunktes kein Gas aus ihr entwickelt. Eine Folge davon ist das heftige Aufstossen und darauf folgende plötzliche Aufsieden, welche die Destillation mancher Flüssigkeiten (Schwefelsäure, Quecksilber) so unangenehm und wohl auch gefahrvoll machen. Bei Dampfkesseln können hierdurch sogar sehr gefährliche Explosionen veranlasst werden. Von anderer Art ist die Erscheinung, welche man gewöhnlich unter dem Namen des Leidenfrost'schen Versuchs begreift und wobei in der Wirklichkeit keine Steigerung des Siedepunktes, vielmehr das Gegentheil stattfindet. durch Wirkung der Flächenanziehung.

Leidenfrost, welcher um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zu Duisburg lebte und als Professor an der dortigen Universität fungirte, unterwarf zuerst die Thatsache, dass Wasser, auf eine glühende Metallplatte getröpfelt, die Tropfenform beibehält und, auf der Platte herumrollend, auffallend langsam verdunstet, einer wissenschaftlichen Prüfung, daher auch von spätern Physikern die Erscheinung nach ihm benannt worden. Der Versuch gelingt am besten in einer nicht zu dünnen Schaale aus Silber oder Platin, welche man über der Lampe bis zum Leidenfrost'sches Phänomen.

Glühen erhitzt und worein man nun warmes Wasser langsam einträpfelt. Aber nicht blos Wasser, sondern überhaupt alle verdampfbaren Flüssigkeiten sind dazu geeignet. Die Temperatur dieser letzteren erreicht dabei niemals deren Siedepunkt. Die Ursache ist die durch die hohe Temperatur verminderte Adhäsionsfähigkeit der Flüssigkeit an das Metall, in Folge dessen eine Benetzung der Gefässwandungen nicht stattfindet, und die Flüssigkeit durch Verdampfung mehr Wärme verliert, als sie durch das dieselbe nicht unmittelbar berührende heisse Metall empfängt. Stellt man den Versuch mit flüssiger schwefeliger Säure an, deren Siedepunkt bei — 10⁰ ist, und giesst dann Wasser in die in der heissen Schaale rotirende Säure, so erstarrt dieses in der glühenden Schaale zu Eis, weil nun die schwefelige Säure schnell vergast und die hierzu nöthige Wärme theilweis dem Wasser entzieht (Boutigny). Faraday brachte auf diese Weise sogar Quecksilber zum Gefrieren, indem er zuerst Aether und flüssige Kohlensäure in den heissen Tiegel brachte und dann Quecksilber hinzufügte.

Dampfwärme.

§ 29. So verschieden bei verschiedenen geschmolzenen Körpern die Flüssigkeitswärme, so verschieden gross ist auch bei vergasten die Dampfwärme oder Verdampfungswärme. Unter allen flüssigen Körpern bindet aber das Wasser bei seinem Uebergange in den luftförmigen Zustand die grösste Wärmemenge, und zwar, wie bereits in § 27 angeführt, sehr nahe 550 Wärmeeinheiten. Es bildet aber auch in der That den dünnsten Dampf. Das specif. Gewicht desselben ist nämlich, das der Luft = 1 gesetzt, = 0,623 und es verhält sich, wie schon erwähnt, das Volum desselben zum Volum des Wassers, woraus es bei 100⁰ C. entstanden, nahehin = 1700 : 1. Weingeistdampf, dessen specif. Gewicht 1,6 beträgt, enthält nur 214 Wärmeeinheiten, und Aetherdampf, dessen specif. Gewicht = 2,6, nur 90. Daher auch die verschiedene Menge Kühlwasser, welche bei der Destillation dieser drei Flüssigkeiten zur Abkühlung erfordert wird. Die Verdampfungswärme des Terpentinöls beträgt $68\,^3/_4$ Wärmeeinheiten, das specif. Gewicht des Gases ist = 4,765.

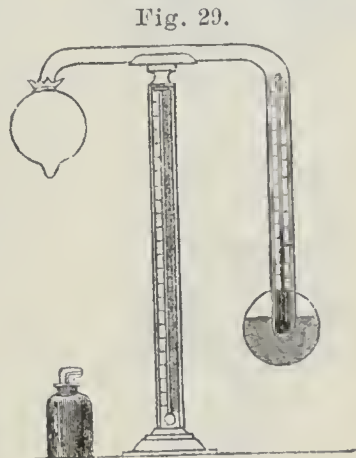
Durch seinen grossen Gehalt an gebundener Wärme ist der siedendheisse Wasserdampf ganz besonders geeignet, um Wärme von einem Feuerherd beliebig, leicht und zweckmässig nach anderen Orten hin zu übertragen, und es beruhen hierauf die bei manchen Gewerben so häufig angewandte Dampfkochung, Dampfheizung, Dampfdestillation u. s. w.

Das Verdampfen.

Die Verdampfung des Wassers, und so auch anderer verdampfbarer Körper, findet übrigens nicht blos bei dessen Siedetemperatur statt, sondern sie geht auch, wie die alltägliche Erfahrung lehrt, bei jeder Temperatur unter dieser vor sich, jedoch in solchem Falle nur von der Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit aus, und wofern Raum für die Aufnahme des Dampfes gegeben ist. Solcher Raum ist aber jeder luftleere oder lufterfüllte Raum, welcher nicht bereits mit dem Dampfe der verdampfenden Flüssigkeit gesättigt ist. In dem Maasse aber, als die Temperatur niedriger ist, ist auch die Dichtigkeit des Dampfes, d. h. die absolute Gewichtsmenge desselben in einem gegebenen Raume, geringer, und somit auch seine Spannung, denn diese steht, dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend, bei jedem Gase in geradem Verhältnisse zu seiner Dichtigkeit. Es lässt sich daher die Gewichtsmenge des in einem bestimmten Raume enthaltenen Wasserdampfes sowohl dadurch bestimmen, dass man ihn auf ein bestimmtes Gewicht eines Wasserdampf absorbirenden Körpers (z. B. Chlorcalcium) sich condensiren lässt, und dann die Gewichtszunahme ermittelt, welche dieser dadurch erfahren, als auch durch Ermittelung der Temperatur, bei welcher der vorhandene Wasserdampf ein

gesättigter sein würde, und demnächst der solchem gesättigten Wasserdampfe zukommenden Dichtigkeit. Um zunächst diese Temperatur zu ermitteln, benutzt man die Eigenschaft der Körper, bei fortgesetzter Abkühlung in wasserdampfhaltiger Luft sich endlich mit Thautropfen zu beschlagen. Die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung eintritt, der sogenannte Thaupunkt, fällt aber mit derjenigen zusammen, bei welcher der vorhandene Wasserdampf seine grösste Spannung erreicht, folglich gesättigter Dampf sein würde. Hat man daher mittelst eines hierzu geeigneten Apparates, z. B. des Daniell'schen Hygrometers (Fig. 29), diese Temperatur kennen gelernt, so sucht man in der Regnault'sche Tabelle (Anhang Tab. 1) die derselben entsprechende Spannkraft und die hieraus abgeleitete Dichte des Wasserdampfes auf und kann nun leicht die innerhalb eines gewissen Volums solcher Luft enthaltene Gewichtsmenge Wasser berechnen. Das Hygrometer.

Fig. 29.



Der Apparat Fig. 29, unter dem Namen Aetherhygrometer oder Hygrometer von Daniell bekannt, besteht aus einer gekrümmten Röhre, welche in zwei Kugeln endigt. Die Kugel an dem längeren Schenkel ist vergoldet oder mit einem dünnen glänzenden Platinüberzuge versehen und theilweise mit Aether gefüllt; die Kugel an dem kürzern Schenkel ist mit einem Musselinläppchen umwickelt, welches bei Anstellung des Versuches mit Aether befeuchtet wird, um durch die hierdurch eintretende Abkühlung dieser Kugel die Verdampfung des Aethers in der andern und somit auch die Abkühlung derselben einzuleiten. Ein Thermometer, dessen Gefäss in den Aether taucht und dessen Rohr in der Röhre sichtbar ist, sinkt in Folge dieser Abkühlung, und man kann somit die Temperatur beobachten, bei welcher der erste zarte Thau auf der glänzenden Metallfläche sichtbar wird, und welche auch diejenige ist, bei welcher die Luft mit dem zur Zeit darin vorhandenen Wasserdampfe gesättigt sein würde. Das Thermometer am Gestelle des Apparates lässt die Temperatur der Luft wahrnehmen und der Betrag des Abstandes zwischen beiden Thermometern lässt auf den grösseren oder geringeren Feuchtigkeitszustand der Luft schliessen. War z. B. bei einem Barometerstande von 760mm und einer Lufttemperatur von + 20° der Thaupunkt, also die Temperatur, bei welcher die Luft mit dem gegenwärtig in ihr enthaltenen Dampfe gesättigt sein würde, = + 10°, so ist in 1 K.-M. = 32,346 preuss. Kub. Fuss solcher Luft auch 1 K.-M. gesättigter Wasserdampf von + 10° enthalten, dessen Dichte nach der genannten Tabelle = 0,00000938, dessen Gewicht folglich 9,38 Grm. beträgt.

§ 30. Die Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur, überhaupt unterhalb des Siedepunktes, wird gewöhnlich Verdunstung genannt; sie geschieht natürlicherweise ebenfalls durch Aufnahme von Wärme aus dem noch unverdunsteten Antheil des verdunstenden Körpers und den diesen letzteren berührenden Stoffen, welche dadurch abgekühlt werden (Verdunstungskälte). Je flüchtiger ein Körper, d. h. je niedriger sein Siedepunkt, um so rascher geht die Verdunstung vor sich, und um so grösser ist die Kälte, die sich dadurch hervorbringen lässt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die mit Baumwolle oder Musselin umhüllte Kugel eines Thermometers successiv mit Wasser, Weingeist und Aether befeuchtet. Bei einem und demselben Körper ist der Grad der Erkaltung abhängig von der Menge der innerhalb einer gegebenen Zeit verdunstenden Flüssigkeit. Diese ist aber wieder abhängig von dem Dichtigkeits-,

Verdunstungs und Austrocknungs-Apparate.

Fig. 30.

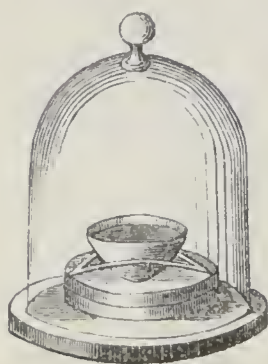
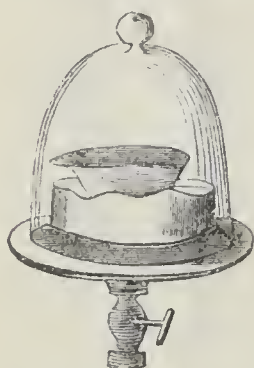


Fig. 31.



Feuchtigkeits- und Temperaturzustande der Luft, endlich von der Schnelligkeit, mit welcher der erzeugte Dampf aus der Umgebung entfernt wird.

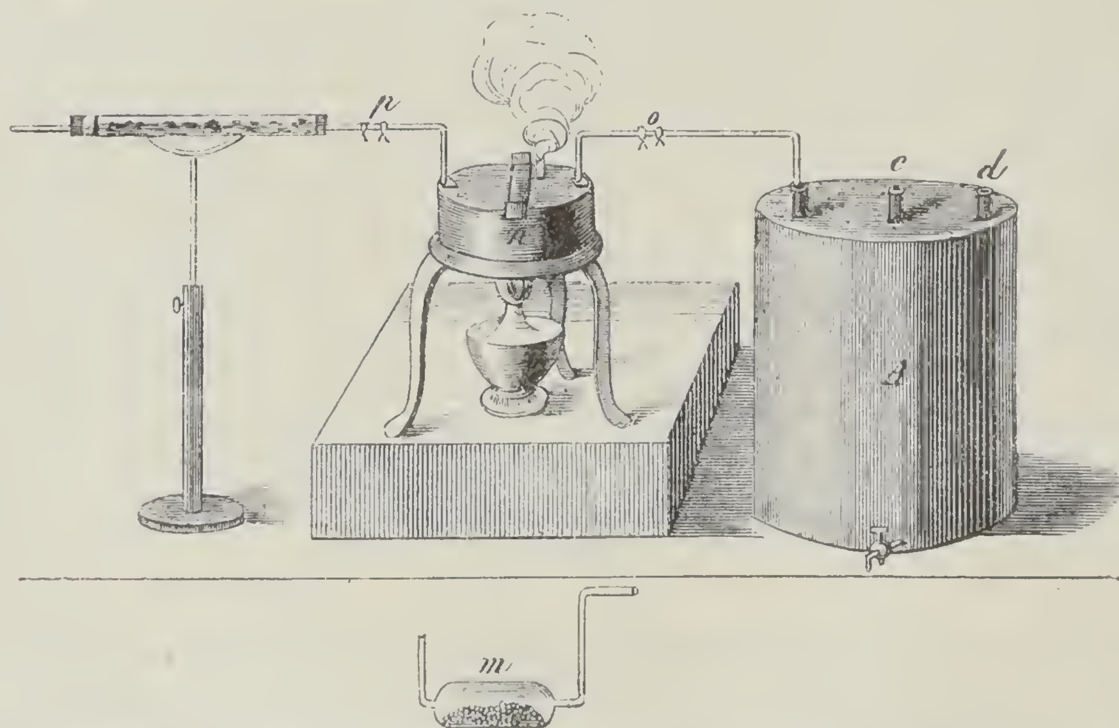
Es gründen sich hierauf die mannigfachen von den Chemikern angewandten Verdunstungs- und Austrocknungsvorrichtungen, z. B.

a. zum Verdunsten im lufterfüllten oder luftleeren Raume über Schwefelsäure: man stellt die Schaale (Fig. 30) mit der zu verdampfenden Flüssigkeit über eine flache Glas- oder Porcellanschaale, welche concentrirte Schwefelsäure enthält; über das Ganze deckt man eine Glasglocke, deren unterer Rand mit etwas Talg bestrichen wird, um auf der Glasplatte, die unter die Schaale mit Schwefelsäure gelegt wird, luftdicht zu schliessen. Nimmt man anstatt der Glasplatte einen durchbohrten mit Rohr und Hahn versehenen Luftpumpenteller (Fig. 31), welchen man mit der Luftpumpe in Verbindung setzt, und lässt die Verdunstung in der oben angegebenen Weise im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist sie in noch viel kürzerer Zeit vollendet.

b. Austrocknen in einem Strom warmer trockener Luft (Fig. 32). Die zu trocknende Substanz wird, wo möglich als Pulver, in den horizontalen Theil des Glasgefässes *m* gebracht, welches dann in ein Wasserbad *n*, das man durch eine

Austrocknungs-Apparat.

Fig. 32.




Lampe oder einen Ofen siedend heiss erhält, gelegt wird. Bei *o* ist das Glasgefäss durch eine Kautschukröhre mit dem Behälter *A*, worin sich Wasser befindet, verbunden, bei *p* aber auf eine gleiche Weise mit einer weiten Glasröhre, die eine Länge von 8 bis 10 Zoll besitzt und welche Stücke von Chlorcalcium enthält. Oeffnet man nun den Hahn des Behälters *A*, so wird in dem Maasse, als das Wasser ausfliesst, Luft durch die Chlorcalimnröhre und das Austrocknungsgefäss hindurchströmen. Das Chlorcalcium entzieht dieser Luft die Feuchtigkeit, sie gelangt daher vollkommen trocken zu den in *m* befindlichen Substanzen, und es dunstet in derselben alle Feuchtigkeit ab. Die Tubulaturen *c* und *d* des Wasserbehälters *A*, gewöhnlich Aspirator genannt, dienen zum Einfüllen des Wassers und zum Entweichen der Luft während des Einfüllens.

Die porösen Thonkrüge (Alcarazas), welche man in Spanien, im nördlichen Afrika und im ganzen Orient zum Abkühlen der Getränke benutzt, verdanken ihre Wirksamkeit ihrer Porosität, vermöge welcher die in ihnen enthaltene Flüssigkeit fortwährend durchsickert, die Aussenfläche feucht erhält und hier verdunstet, wobei in der warmen und trockenen Atmosphäre dieser Länder, besonders wenn Luftzug hinzutritt, eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur des Inhalts der Krüge stattfindet, und zwar unter günstigen Umständen und mehr als 10° unter die Temperatur der umgebenden Luft, wenn diese 25—30° beträgt. Alcarazas.

§ 31. Dass das Wasser, wie alle übrigen Körper überhaupt, durch Zuführung von Wärme innerhalb des tropfbarflüssigen Zustandes eine räumliche Vergrösserung, d. h. eine mit der Temperaturzunahme fortschreitende Volumvermehrung erleidet, ist bereits in § 6 nachgewiesen worden. Das Wasser zeigt aber hierbei eine bemerkenswerthe und in ihren Folgen sehr wichtige Eigenthümlichkeit. Es bietet innerhalb einer gewissen Temperatur eine Ausnahme, sogar das Gegentheil von dem so allgemeinen Gesetze, dass die Körper durch Erwärmung ausgedehnt werden, dar. Wird nämlich eiskaltes Wasser allmälig erwärmt, so zieht es sich zusammen, anstatt sich auszudehnen, bis es die Temperatur von nahehin + 4° C. erreicht hat, wo dann bei weiterer Erwärmung das Entgegengesetzte, nämlich eine fortschreitende Ausdehnung bis zum Siedepunkt, eintritt. Wenn man umgekehrt warmes Wasser innerhalb eines bis 0° und darunter erkalteten Raumes langsam abkühlen lässt, so zieht es sich fortdauernd zusammen, bis es die Temperatur von + 4° erlangt hat; dann dehnt es sich wieder aus, so dass es bei 0° wieder denselben Raum einnimmt, wie vorher bei + 8°. Bei längerem Verweilen innerhalb des unter 0° erkalteten Raumes wird das Wasser unter zunehmender Ausdehnung allmälig zu Eis, wobei 100 Vol. Wasser von 0° 110 Vol. Eis von gleicher Temperatur geben. Das Eis selbst folgt aber bei weiterem Erkalten wieder dem allgemeinen Gesetze, es nimmt an Dichtigkeit zu; so ist z. B. die Dichtigkeit des Eises von 0°, mit der Dichtigkeit des Wassers von gleicher Temperatur verglichen, = 0,918, bei — 20° ist aber dieselbe = 0,920. Schon früher ist erwähnt worden, dass bei gehöriger Vorsicht das Wasser bis um 11—14° unter dem Gefrierpunkte abgekühlt werden kann, ohne dass es erstarrt; auch hierbei fährt es fort sich auszudehnen, obwohl allerdings nicht in demselben Betrage, wie beim Erstarren, daher, sobald letzteres in Folge stattgefundener Erschütterung plötzlich eintritt, das Gefäss mehrentheils zersprengt wird. Dieses gesammte eigenthümliche Verhalten des Wassers ist für die Oekonomie der Natur von grosser Wichtigkeit und eine der wesentlichsten Bedingungen für die Erhaltung des organischen Lebens auf der Erde. Ausdehnung des Wassers durch Erkaltung

§ 32. Eine ganz besondere Berücksichtigung verdient die im vorigen § besprochene verschiedene Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen bei Feststellung dessen, was man als absolutes und specifisches Gewicht bezeichnet. Gewicht im Allgemeinen nennt man die Summe des Druckes, welchen ein jeder Körper in Folge des durch die Anziehungskraft der Erde bedingten Bestrebens desselben, dem Mittelpunkte der Erde sich zu nähern, auf seine Unterlage ausübt. Der Betrag dieses Druckes ist proportional der Masse des Körpers und heisst absolutes Gewicht, wenn dabei auf das Volum keine Rücksicht genommen wird, specifisches, richtiger relatives Gewicht, wenn letzteres Was man unter Gewicht versteht.

gleichzeitig in Betracht kommt. Um für vorkommende verschiedene Grössen des absoluten Gewichts bestimmte Ausdrücke zu haben, vergleicht man sie mit der Summe des Druckes, den ein bestimmtes Volum Wasser unter bestimmten Verhältnissen ausübt, und setzt diese Summe, welche man mit einem conventionellen Namen belegt, als Grundeinheit des Gewichts fest. In wissenschaftlichen chemischen und physikalischen Schriften werden gewöhnlich, wenn vom Maass und Gewicht die Rede ist, der grossen Bequemlichkeit wegen, und weil deren Werthe allgemein bekannt sind, die französischen Maass- und Gewichtsbezeichnungen gebraucht. Dem französischen Maass- und Gewichtssysteme liegt aber als Normallängenmaass das Meter zum Grunde, dessen Länge gleich sein soll dem zehnmillionsten Theile eines Erdmeridianquadranten, von dem im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch eine Commission französischer Physiker und Mathematiker 2 Zehntheile (von Dünkirchen bis Barcelona) mit einem grossen Aufwande von geistigen und materiellen Kräften gemessen wurden. Die Vielfache und die Unterabtheilungen des Meters werden nach dem Decimalsysteme gebildet und durch Vorsetzung von griechischen Zahlwörtern im ersten und von lateinischen im letzteren Falle bezeichnet. So

Französisches Maass.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Meter | = | 3,186199 Fuss preuss. | | |
| „ | = | 38,234388 Zoll preuss. | | |
| „ | = | 3 neue und | = | 3,07844 alte Pariser Fuss. |
| 1 Dekameter | = | 10 Meter | = | 31,86199 Fuss preuss. |
| 1 Hektometer | = | 100 „ | = | 318,6199 „ „ |
| 1 Kilometer | = | 1000 „ | = | 3186,199 „ „ |
| 1 Myriameter | = | 10000 „ | = | 31861,99 „ „ |

(4000 Meter = 1 französ. Meile; 7416 Meter = einer deutschen oder geographischen Meile, wovon 15 auf einen Aequatorgrad gehen)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Decimeter | = | $^1/_{10}$ Meter | = | 3,82349 Zoll preuss. |
| 1 Centimeter | = | $^1/_{100}$ „ | = | 4,58813 Linie „ |
| 1 Millimeter | = | $^1/_{1000}$ „ | = | 0,4588 „ „ |

Als Einheit des Gewichts wird das Gewichts des Inhalts eines mit Wasser von + 4° C. gefüllten hohlen Würfels, dessen jede innere Seite 1 Centimeter hoch und breit ist, welcher also 1 K.-Centimeter fasst, angenommen, mit dem Namen Gramme (Grm.) belegt und dessen Vielfache und Unterabtheilungen wie die des Meters gebildet und bezeichnet.

Französisches Gewicht.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Gramme ist | . . . . . . . | | = | 16,4204 Gran preuss. |
| 1 Dekagramme | = | 10 Grm. | = | 164,204 „ „ |
| 1 Hektogramme | = | 100 „ | = | 1642,04 „ „ |
| 1 Kilogramme | = | 1000 „ | = | 16420,4 „ „ |
| | | | = | 2 neue Pfund. |
| 1 Decigramme | = | $^1/_{10}$ „ | = | 1,642 Gran preuss. |
| 1 Centigramme | = | $^1/_{100}$ „ | = | 0,1642 „ „ |
| 1 Milligramme | = | $^1/_{1000}$ „ | = | 0,01642 „ „ |

Nennt man, wie so eben angeführt, das Gewicht eines Kub.-Centimeters Wasser von + 4° Temperatur 1 Gramme, so beträgt dieses Gewicht bei allen Temperaturen unter und über + 4° weniger als 1 Gramme, nämlich bei

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0° = 0,9998918 Grm. | | 8° = 0,9999044 Grm. | |
| 1° = 0,9999538 „ | | 9° = 0,9998497 „ | |
| 2° = 0,9999717 „ | | 10° = 0,9997825 „ | |
| 3° = 0,9999920 „ | | 11° = 0,9997030 „ | |
| 4° = 1,0000000 „ | | 12° = 0,9996117 „ | |
| 5° = 0,9999950 „ | | 13° = 0,9995080 „ | |
| 6° = 0,9999772 „ | | 14° = 0,9993922 „ | |
| 7° = 0,9999472 „ | | 15° = 0,9992647 „ | |

Die Einheit des Hohlmaasses bildet das Liter, ein hohler Würfel, dessen jede innere Seite ein Decimeter hoch und breit ist, welcher folglich 1000 Kub.-Centimeter oder 1000 Grm. Wasser von + 4° C. fasst. Um Vielfache und Theile vom Liter zu bilden und zu bezeichnen, wird nach demselben Principe wie im Vorhergehenden verfahren, also

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Liter | = 1000 Kub.-Centim. | | = 55,9 Kub.-Zoll preuss. | |
| 1 Dekaliter | = 10 Liter. | fast | = $8\frac{3}{4}$ Quart preuss. | |
| | | | = 3 Metzen. | |
| 1 Hektoliter | = 100 „ | „ | = $87\frac{1}{3}$ Quart preuss. | |
| | | „ | = 1,4555 Eimer „ | |
| | | „ | = 1,8195 Scheffel preuss. | |
| | | „ | = 22 engl. Gallone. | |
| 1 Kiloliter | = 1000 „ | „ | = $873\frac{1}{3}$ Quart preuss. oder nahehin $32\frac{1}{3}$ K.-Fuss. | |
| | | „ | = $14\frac{1}{2}$ Eimer oder $18\frac{1}{5}$ Schffl. preuss. | |
| 1 Deciliter | = $\frac{1}{00}$ „ | = 100 K.-Centim. | = 5,589 Kub.-Zoll | „ |
| 1 Centiliter | = $\frac{1}{100}$ „ | = 10 „ | = 0,5589 „ | „ |
| 1 Milliliter | = $\frac{1}{1000}$ „ | = 1 „ | = 0,05589 „ | „ |

Die Einheit des metrischen Flächenmaasses wird Are genannt und ist gleich einem Quadrat von 10 Meter Seite, umfasst also 100 □Meter Fläche und macht den hundertsten Theil einer Hektare aus, welche 10000 □Meter, also ein Quadrathektometer begreift und sehr nahe vier preuss. Morgen entspricht.

**Neues und altes preuss. Gewicht.**

Das Zollvereinspfund sollte gleich sein dem Gewichte von 500 Kub.-Centimeter Wasser von + 4° C. auf den luftleeren Raum berechnet, also = 500 Grm. oder $\frac{1}{2}$ Kilogrm. Es wurde eingetheilt in 30 Loth, das Loth (= $16\frac{2}{3}$ Grm.) in 10 Quentchen, das Quentchen (fast = $1\frac{2}{3}$ Grm. und = $27\frac{1}{3}$ Gran preuss. Med.-Gew.) in 10 Cent, der Cent (fast = $\frac{1}{6}$ Grm. = $2\frac{3}{4}$ Gran preuss. Med.-Gewicht) in 10 Korn (ein Korn folglich etwas über $\frac{1}{4}$ Gran preuss. Med.-Gewicht). — Das gegenwärtige gesetzliche Pfund ist ebenfalls = 500 Grm. à 50 Neuloth à 10 Grm.

Das alte preuss. Pfund war gleich dem Gewichte von $\frac{1}{66}$ preuss. Kubikfuss Wasser bei $18\frac{3}{4}$° C. und auf den luftleeren Raum bezogen. Bei + 4° würde ein Cubikfuss nicht 66, sondern $66\frac{1}{10}$ solcher Pfunde wiegen. Dieses alte preussische Pfund (= 467,7113, also fast = $467\frac{3}{4}$ Grm., somit um 32,289 Grm. leichter als das neue) wurde eingetheilt in 32 Loth, das Loth (= fast $14\frac{2}{3}$ Grm.) in 4 Quentchen, das Quentchen (fast = $3\frac{2}{3}$ Grm.) in 4 Richtpfennige à 256 Richtpfennigtheile. Das alte preuss. Medicinal-Pfund (= $\frac{3}{4}$ vom alten bürgerlichen Pfund) ist = 350,784 Grm., wurde eingetheilt in 12 Unzen, die Unze (= 29,238 Grm.) in 8 Drachmen, die Drachme (= $3\frac{2}{3}$ Grm.) in 3 Scrupel, der Scrupel (= 1,2183 Grm.) in 20 Grane, der Gran = 61 Milligrm. — Das österr. Medicinalpfund ist = 420 Grm.; das früher sehr verbreitete Nürnberger Medicinalpfund = $357\frac{2}{3}$ Grm.

**Fussmaass.**

Die Grundlage des Längenmaasses bildet in fast allen Ländern der Fuss, dessen absolute Länge ursprünglich von der Länge des menschlichen Fusses, also von einer veränderlichen Grösse abgeleitet wurde, folglich auch in verschiedenen Ländern verschieden war. Man unterschied z. B.: alter und neuer Pariser Fuss, preuss. (rheinländischer), österreichischer, englischer Fuss u. s. w. Um aber diese von einander abweichenden Fussmaasse unter einander vergleichen zu können, hat man dieselben durch genaue Versuche auf Theile des Meters zurückgeführt und festgestellt, dass

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 alter Pariser Fuss gleich ist . . . | 0,32484 Meter | oder | 324,84 Millim. |
| 1 neuer „ „ „ „ . . . . | $\frac{1}{3}$ Meter | oder | 333,334 „ |
| 1 preuss. oder rheinländischer Fuss . | 0,31385 Meter | oder | 313,85 „ |
| 1 österreichischer Fuss gleich ist . . | 0,31611 „ | „ | 316,11 „ |
| 1 englischer Fuss gleich ist . . . . | 0,30480 „ | „ | 304,8 „ |

Der preuss. Fuss wurde eingetheilt in 12 Zoll, der Zoll (fast = 26 Millim.) in 12 Linien, 1 Linie ist demnach 2,18 Millim., 1 Millimeter folglich etwas weniger als $\frac{1}{2}$ Linie.

Die Körper haben eine verschiedene Dichtigkeit.

§ 33. Vergleicht man gleich grosse Gewichtsmengen verschiedener Körper mit dem Raum, den sie einnehmen, so findet sich, dass letzterer ein sehr verschiedener ist, oder, was dasselbe ist, dass gleichgrosse Volume verschiedener Körper ungleich schwer sind, d. h. eine variabele Menge wiegender Theile (Masse) einschliessen, woraus hervorgeht, dass die irdischen Körper eine ungleiche Dichtigkeit besitzen. So wiegt z. B. ein Goldwürfel fast noch einmal so viel, als ein gleich grosser Würfel aus Silber; es ist folglich das Gold fast noch einmal so dicht als das Silber. Um möglichst einfache und bestimmte Zahlenausdrücke für die so verschiedene Dichtigkeit der verschiedenen flüssigen und festen Körper zu gewinnen, vergleicht man dieselbe gewöhnlich mit der Dichtigkeit des Wassers bei einer angegebenen Temperatur, welche Dichtigkeit man mit 1 bezeichnet, und nennt die Zahlen, welche ausdrücken, um wie viel kleiner oder grösser als 1 die Dichtigkeit anderer Körper ist, wie schon erwähnt, **specifisches Gewicht**, eigentlich richtiger **relatives Gewicht**. Man findet z. B., dass bei + 4° C.

Specifisches Gewicht.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kub.-Zoll | Wasser wiegt . . . . | 294 | Grane | preuss. |
| 1 | „ | alkohol. Weingeist wiegt | 240 | „ | „ |
| 1 | „ | conc. Schwefelsäure .. | 543 | „ | „ |
| 1 | „ | Zinn wiegt . . . . . | 2146 | „ | „ |
| 1 | „ | Blei „ . . . . . . | 3366 | „ | „ |
| 1 | „ | Silber „ . . . . . . | 3100 | „ | „ |
| 1 | „ | Gold „ . . . . . . | 5694 | „ | „ |

Es sind folglich, das specifische Gewicht des Wassers von 4° C. Temperatur = 1 gesetzt, das specifische Gewicht

des Weingeistes $= \frac{240}{294} = 0{,}816$

der Schwefelsäure $= \frac{543}{294} = 1{,}846$

des Zinns $= \frac{2146}{294} = 7{,}3$

des Bleies $= \frac{3366}{294} = 11{,}45$

des Silbers $= \frac{3100}{294} = 10{,}54$

des Goldes $= \frac{5694}{294} = 19{,}40$

Die Kenntniss des specifischen Gewichts der Körper ist für die Erkennung und Beurtheilung derselben bezüglich ihrer Reinheit und relativen Werthes sehr wichtig, daher auch das dahin führende Experiment von dem Chemiker sehr häufig zu solchen Zwecken vorgenommen wird. Gold z. B., dessen specifisches Gewicht man erheblich geringer als 19,4 gefunden, kann kein reines Gold sein, ebenso Zinn, dessen specifisches Gewicht erheblich mehr als 7,3 beträgt. Vielmehr ist es höchst wahrscheinlich, dass das erstere mit Silber oder Kupfer, das letztere mit Blei versetzt sei. Viele flüssige chemische Handelsartikel bestehen nicht aus dem allein, was der Name andeutet, sondern sie sind Auflösungen oder Mischungen aus diesem letzteren in oder mit Wasser. Das Wirksame in diesen Flüssigkeiten ist nun entweder bei gleichem Volum schwerer als Wasser (wie z. B. bei den Mineralsäuren, den alkalischen Laugen), oder es ist leichter (wie z. B. bei den destillirten geistigen Flüssigkeiten, beim Salmiakgeist u. a.). Je specifisch schwerer daher die Flüssigkeiten, desto reicher sind die ersteren und desto ärmer die letzteren an wirksamer Substanz, und in demselben Verhältnisse ist ihr pecuniärer Werth ein grösserer oder geringerer. Man findet allgemein, wie aus den obigen Beispielen hervorgeht, das specifische Gewicht eines Körpers, wenn man sein absolutes Gewicht durch das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser dividirt. Bei Flüssigkeiten unterliegt die Ausführung des Versuches keiner Schwierigkeit. Man bedient sich gewöhnlich kleiner Gläschen, die die beistehende Ge-

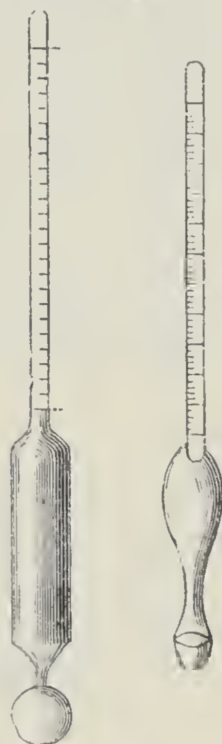
Ermittelung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers.

stalt (Fig. 33) haben und durch einen unten spitz zulaufenden, durchbohrten eingeriebenen Glasstöpsel sich verschliessen lassen. Sie werden Pyknometer, Dichtigkeitsmesser, genannt. Die Capacität der Gläschen für reines Wasser von bestimmter Temperatur ($10^0$, $15^0$, $17.5^0$ oder $18^3/_4{}^0$ C.) wird ein für allemal festgestellt. Will man nun das specifische Gewicht irgend einer Flüssigkeit bestimmen, so füllt man in einem Raume, dessen Temperatur der festgestellten entspricht, das Gläschen genau voll mit der Flüssigkeit, wobei man das längere Anfassen des Gläschens mit der warmen Hand möglichst zu vermeiden sucht, und bestimmt dann auf einer Tarirwaage das Gewicht der Flüssigkeit. Die Data zur Bestimmung des specifischen Gewichts der fraglichen Flüssigkeit (absolutes Gewicht derselben und eines gleich grossen Volums Wasser) sind nun bekannt. Angenommen, es fasse das Gläschen 15,55 Grm. oder 1555 Centigrm. Wasser von einer käuflichen Salpetersäure aber 22,25 Grm. oder 2225 Centigrm., so ergiebt sich für das specif. Gewicht der fraglichen Säure $\frac{2225}{1555} = 1{,}43$. Von einem Weingeiste fasse dasselbe Gläschen 1360 Centigrm., so ist das specif. Gewicht dieses Weingeistes $= \frac{1360}{1555} = 0{,}874$. Da nun sowohl für Salpetersäure als für Weingeist auf genaue Versuche gegründete Tabellen vorhanden sind, welche den, bestimmten specifischen Gewichten entsprechenden, Gehalt der ersteren an wirklicher Säure, des letzteren an wirklichem Weingeiste angeben, so ist es nun leicht, durch Nachschlagen dieser Tabellen den Gehalt der geprüften Flüssigkeiten an wirksamen Bestandtheilen kennen zu lernen. — Obwohl diese Methode für alle tropfbaren Flüssigkeiten gleich gut anwendbar ist, so sind doch im gewöhnlichen Leben mehrere Abänderungen derselben in Gebrauch, bei denen man von der Waage Umgang nimmt. Eine der am häufigsten angewandten derartigen Methoden ist die mittelst der sogenannten Aräometer (wörtlich: Dünnheitsmesser) oder Senkwaagen (Fig. 34), welche entweder für alle oder nur für besondere Flüssigkeiten (Alkoholometer, Saccharometer u. s. w.) eingerichtet sind und deren Construe tionauf den Erfahrungssatz sich gründet, dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper in diese um desto tiefer einsinkt, je geringer, um desto weniger tief, je grösser deren Dichtigkeit ist. — Damit bei Aräometern, welche das specifische Gewicht unmittelbar angeben, die Spindeln nicht eine unbequeme Länge erhalten, hat man in einem sogenannten Aräometerbestecke deren gewöhnlich zwei oder auch drei, nämlich eine für Flüssigkeiten, welche leichter, und eine oder zwei für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser. — Verschieden von diesem so eben besprochenen Aräometer mit wechselnder Tiefe der Einsenkung oder sogenannten Scalenaräometer (weil die der Tiefe der Einsenkung entsprechenden specif. Gewichte auf einer innerhalb der Spindelröhre befindlichen Papierscala verzeichnet sind) ist das Aräometer mit constanter Tiefe der Einsenkung, gewöhnlich Gewichts-Aräometer oder auch Fahrenheit'sche Senkwaage genannt (Fig. 35). Die Spindel an diesem Instrumente besteht in einem hohlen Glaskörper, welcher unten mit einer passenden Menge Quecksilber beschwert ist, so dass er stets aufrecht schwimmt, und oben einen dünnen Hals mit einer Marke, den constanten Punkt der Einsenkung bezeichnend, und einen zur Aufnahme des Gewichts bestimmten Teller hat. Das Gewicht der Spindel (700 Gewichtsth.) ist bekannt und ebenso auch,

Fig. 33.

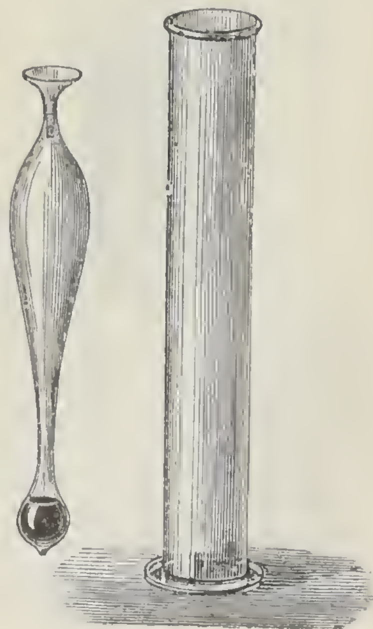


Fig. 34.



Ermittelung des specif. Gewichts durch das Aräometer.

Fig. 35.



Fahrenheit'sche Senkwage.

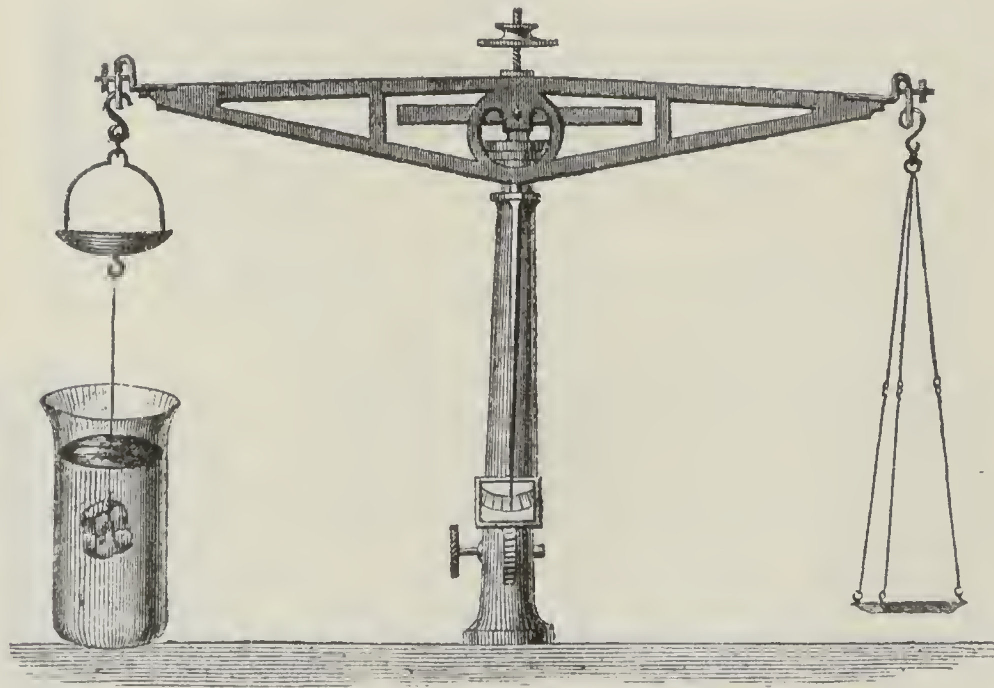
wie viel Gewicht (300 Gewichtsth.) auf den Teller gelegt werden muss, damit sie in reinem Wasser von bestimmter Temperatur schwimmend bis zur Marke einsinke. Beide Gewichte zusammengenommen betragen also 1000 Gewichtsth. Es werde nun die Spindel anstatt in Wasser in eine andere Flüssigkeit gesenkt. Ist diese letztere specifisch leichter als Wasser, so wird man weniger, ist sie schwerer, mehr Gewicht auflegen müssen, damit die Spindel bis zur Marke eintauche. Das aufgelegte Gewicht zum Gewicht der Spindel (700) addirt, giebt somit unmittelbar das specifische Gewicht der fraglichen Flüssigkeit zu erkennen. Gewöhnlich werden auch hier zwei Spindeln benutzt, die eine für Flüssigkeiten, welche leichter oder wenig schwerer (1,20), die andere für Flüssigkeiten, welche bis zweimal schwerer sind als Wasser.

Behufs der Ermittelung des specifischen Gewichts fester Körper muss man natürlicher Weise ein anderes Verfahren befolgen. Sie geschieht im Principe noch heute nach einer Methode, deren Entdeckung dem Archimedes, dem berühmtesten Mathematiker des Alterthums, gestorben zu Syrakus im Jahre 212 vor unserer Zeitrechnung, zugeschrieben wird, und auf dem nach diesem Gelehrten benannten Erfahrungssatze sich gründet, dass ein Körper innerhalb einer Flüssigkeit gewogen um so viel weniger als ausserhalb wiegt, als das Gewicht der aus der Stelle verdrängten Flüssigkeit beträgt. Es wiege also 1 Kub.-Zoll Gold ausserhalb des Wassers, wie oben angegeben, 5694 Grane, so beträgt dessen Gewicht innerhalb Wasser um das Gewicht eines Kub.-Zolls Wassers, also um 294 Grane weniger; es ist folglich das specif. Gewicht des Goldes $= \frac{5694}{294} = 19.4$. — Behufs der Ausführung des Versuches hängt man

Ermittelung des specif. Gewichts fester Körper.

an das Häkchen der kurzen Schaale einer sogenannten hydrostatischen Waage, worin sich jede gute Tarir-Waage leicht umwandeln lässt, den fraglichen Körper mittelst eines Pferdehaares oder eines feinen Golddrahtes (Fig. 36) an, bestimmt

Fig 36.



zuerst durch Auflegen von Gewichten auf die andere Waagschaale das absolute Gewicht ($g$) des Körpers, lässt in Wasser von zuvor ermittelter Temperatur untertauchen und stellt durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Schaale das Gleichgewicht wieder her. Das Gewicht $a$, welches hierzu erforderlich gewesen, ist das Gewicht eines dem Volum des Körpers gleich grossen Volums Wasser, und ersteres durch letzteres getheilt giebt das gesuchte specif. Gewicht ($s$) des Körpers, folglich $\frac{g}{a} = s$. Zur Reduction des gefundenen specif. Gewichts auf das des Wassers im Punkte der grössten Dichtigkeit, also von $+ 4^0$ C. Temperatur, kann die S. 44 mitgetheilte

kleine Tabelle benutzt werden. Dieselbe Methode lässt sich auch zur Ermittelung des specif. Gewichts von tropfbaren Flüssigkeiten anwenden. Man benutzt zu diesem Zwecke einen durchbohrten massiven Glaskörper oder ein durch Quecksilber beschwertes und zugeschmolzenes kugelförmiges oder cylindrisches Glasgefäss, welches mit einem Oehre versehen ist und mittelst eines feinen Golddrahtes an das Häkchen der kurzen Schaale der hydrostatischen Waage sich aufhängen lässt. Bei Anstellung des Versuches werden zunächst, nachdem der Glaskörper an die kurze Schaale angehängt worden, beide Arme des Waagebalkens durch Auflegen von Gewichten in's Gleichgewicht gebracht, darauf wird der Gewichtsverlust, welchen der Glaskörper beim Wägen im Wasser, und sodann der Gewichtsverlust, welchen derselbe beim Wägen in der fraglichen Flüssigkeit erleidet, ermittelt. Indem man nun den letzteren durch den ersteren theilt, erhält man als Quotienten das gesuchte specif. Gewicht.

a. Der Glaskörper habe z. B. beim Wägen innerhalb Wasser einen Gewichtsverlust von 4,171 Grm., beim Wägen innerhalb Terpentinöl von 3,67 Grm. erlitten, so ist das Gewicht des Terpentinöls $= \frac{3,67}{4,171} = 0,880$. *Wie bei in Wasser löslichen Körpern,*

b. Derselbe Glaskörper erleide beim Wägen innerhalb Chloroform einen Gewichtsverlust = 6,188 Grm., so ist das specif. Gewicht dieses Chloroforms $= \frac{6,188}{4,171} = 1,483$.

(Zum Zwecke genauer Bestimmungen ist es gut, den Gewichtsverlust des Glaskörpers in Wasser für die verschiedenen Temperaturen innerhalb etwa $+ 8^0$ und $+ 20^0$ zu kennen, da derselbe bei verschiedenen Temperaturen ein etwas verschiedener ist, wegen der ungleichen Ausdehnung, welche das Wasser und das Glas durch die Wärme erleiden.)

Ist der Körper, dessen specif. Gewicht bestimmt werden soll, in Wasser löslich, z. B. Alaun, so wird anstatt Wasser eine andere Flüssigkeit, worin der betreffende Körper sich nicht löst und deren specif. Gewicht vorher genau ermittelt worden ist, z. B. Weingeist, Terpentinöl, angewandt und der berechnete Quotient $s$ mit dem specif. Gewicht der benutzten Flüssigkeit $s'$ multiplicirt. Es wiege z. B. ein Alaunkrystall in der Luft 9,74 Grm., in Terpentinöl, dessen specif. Gewicht ($s'$) man = 0,880 gefunden habe, betrage der Gewichts-Verlust 5 Grm., so ist $s = \frac{9,74}{5} = 1,947$, folglich $1,947 \times 0,880 = 1,713$. Für feinkörnige oder pulverförmige Körper, wo die Aufhängungsmethode nicht ausführbar ist, wendet man ein Glasfläschchen mit etwas weiter Mündung und gut passendem durchbohrten Glasstöpsel an, von dem man ein für allemal ermittelt hat, wie viel Wasser es bei einer bestimmten Temperatur fasst. Man tarirt das Gläschen auf einer Waage, schüttelt dann eine beliebige Menge von dem fraglichen Körper hinein, bestimmt genau dessen Gewicht, füllt hierauf das Gläschen genau mit Wasser voll, und bestimmt, wieviel davon nun zu solchem Zwecke nothwendig gewesen. Was jetzt das Gläschen an Wasser weniger fasst als ursprünglich, entspricht dem Gewicht eines dem Volum des Körpers gleich grossen Volums Wasser. Bei Pulvern oder überhaupt porösen Körpern kann dadurch ein erheblicher Irrthum entstehen, dass diese sehr hartnäckig Luft in den Poren zurückhalten. In solchem Falle ist es nothwendig, das Gläschen mit dem Pulver und dem Wasser vor dem Wägen unter die Glocke der Luftpumpe zu bringen, wo dann beim Evacuiren die Luft aus den Poren entweicht. *und bei pulverigen zu verfahren.*

Ist ein starrer Körper leichter als Wasser, z. B. Stearin, so kann man sich ebenfalls der oben beschriebenen Gläschen bedienen, welche man, nachdem sie mit Wasser gefüllt, mit der Oeffnung nach unten unter Wasser öffnet, darauf das gewogene Stückchen von dem starren Körper hineinbringt, es noch unter Wasser verschliesst, dann gut abtrocknet und nun wägt.

## Chemische Verhältnisse des Wassers.

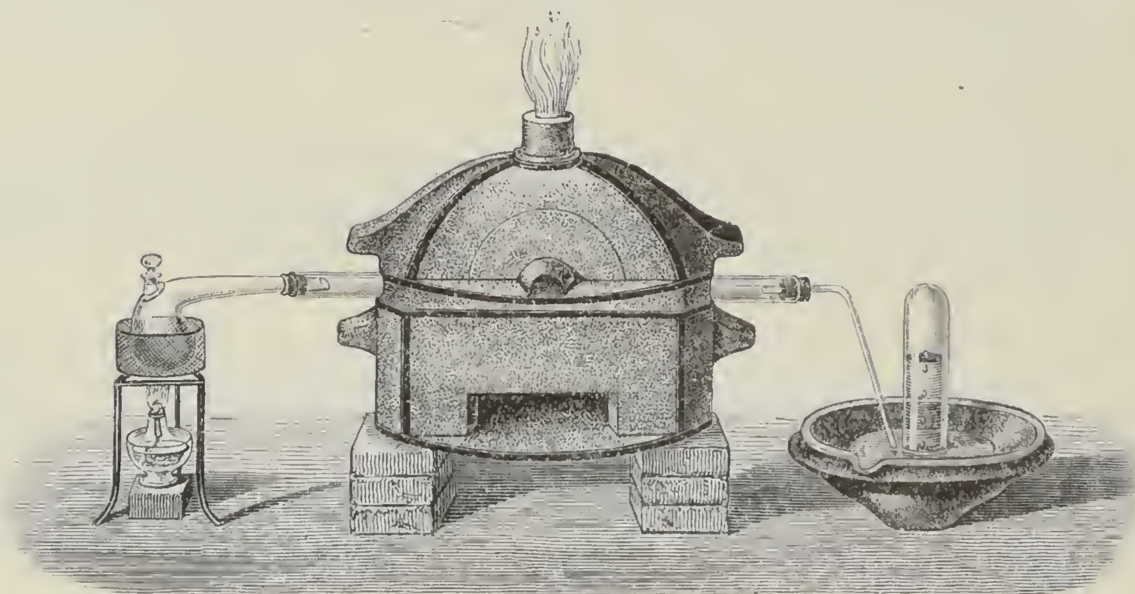
Zusammensetzung des Wassers.

§ 34. Das Wasser, langehin als einfaches Element betrachtet, ist ein chemisch zusammengesetzter Körper, wie von Priestley, Cavendish, Watt und Lavoisier im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts fast gleichzeitig auf analytischem (mittelst glühenden Eisens) und synthetischem Wege (durch Verbrennen von Wasserstoffgas) auch quantitativ nachgewiesen worden. Die wägbare Grundlage des Wassers ist Wasserstoffoxyd, zusammengesetzt dem Gewichte nach aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, und wird durch das Zeichen HO (vergl. § 47) ausgedrückt.

Zur Ausführung des Versuches um, nach Lavoisier's Vorgang, auf analytischem Wege das Zusammengesetztsein des Wassers nachzuweisen, kann der in vorliegender Figur dargestellte Apparat dienen. Die kleine tubulirte Retorte,

Fig. 37.

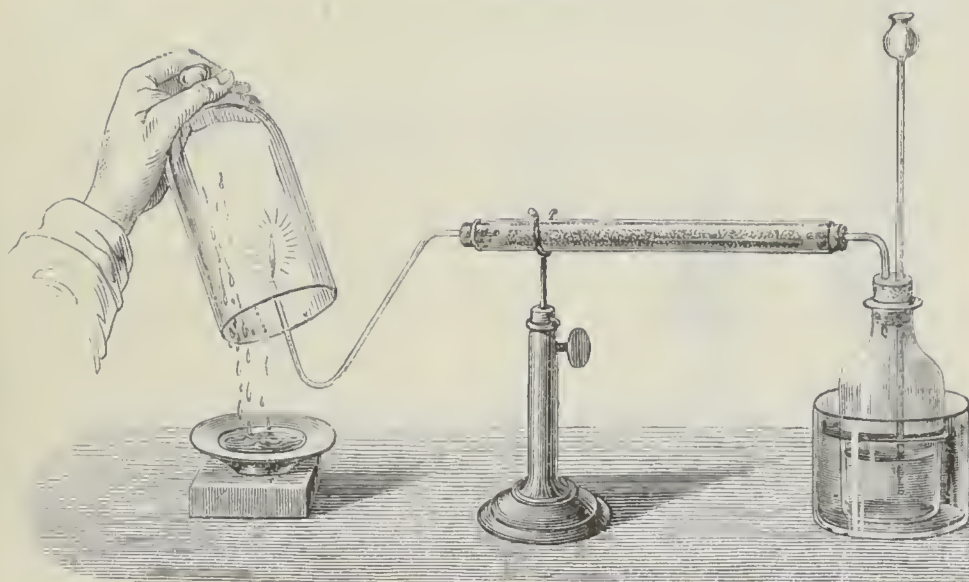
Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen.



welche etwas reines Wasser enthält, ist mit einem Porcellanrohre verbunden, das mit Eisendrehspähnen oder einem Drahtbündel lose gefüllt ist. Das Rohr und dessen Inhalt werden bis zum Glühen erhitzt, darauf das Wasser in der Retorte zum Sieden gebracht, so dass der hierbei entstehende Wasserdampf über und durch das glühende Eisen strömen muss. Das aus dem Rohre am andern, mit einem Gasausführungsrohre verbundenen Ende austretende Gas wird, nachdem die Entwickelung eine kurze Weile gedauert, unterhalb eines mit Wasser gefüllten Gefässes geleitet, wodurch das Wasser herausgetrieben und das Gefäss mit dem aus der Zersetzung des Wassers hervorgegangen Wasserstoffgase gefüllt wird. Nachdem eine hinreichende Menge Gas in dieser Weise gewonnen worden, wird der Tubus der Retorte geöffnet und das Ganze erkalten gelassen. In dem Porcellanrohre findet sich das Eisen oberflächlich mehr oder weniger oxydirt vor.

Zur Ausführung des synthetischen Beweises dient der zweite Apparat. In die Gasentbindungsflasche werden Abschnitzel von Zinkblech gegeben, darauf wird die Flasche zur Hälfte mit Schwefelsäure, welche mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt ist, gefüllt, in ein kaltes Wasser enthaltendes Gefäss gestellt, um die Einwirkung zu mässigen, und das Gasausführungsrohr zunächst mit einem weiten, mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalicum lose gefüllten, Austrocknungsrohre verbunden, in dessen äusseres Ende eine engere, im rechten Winkel nach aufwärts gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Röhre eingelassen ist. Sobald die Gasentwickelung einige Minuten angedauert hat, somit die atmo-

Fig. 38.



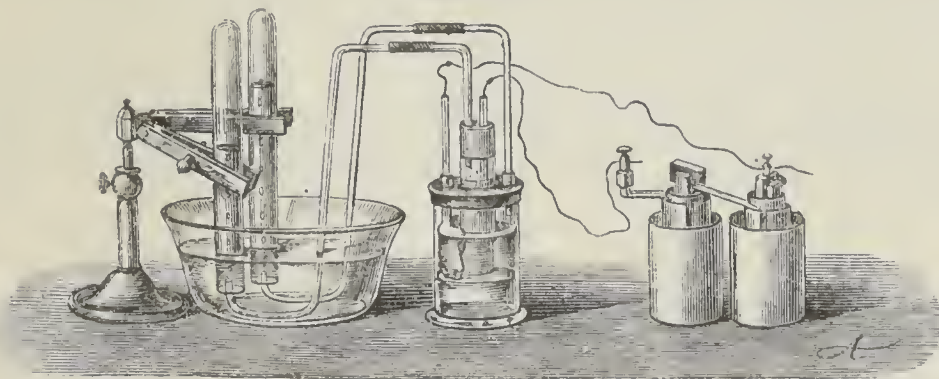
Zerlegung des Wassers durch Zink und Säure.

sphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, zündet man das ausströmende Gas an und hält eine tubulirte Glasglocke schwach geneigt über der Flamme. Das durch die Verbrennung enstandene Wasser schlägt sich an den Wandungen der Glocke nieder und tröpfelt ab. In dem Gasentwickelungsgefässe ist nach beendetem Versuche schwefelsaures Zinkoxyd in Auflösung enthalten.

Electrolyse des Wassers.

Durch den galvanischen Strom kann Wasser leicht in der Art zerlegt werden, dass dessen beide Componenten gasförmig frei auftreten, und auch beide abgesondert in graduirten Messröhren aufgesammelt werden. — Wenn dieser letztere Versuch unter Anwendung eines passenden electrolytischen Apparates mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt wird, so beträgt das abgeschiedene Wasserstoffgas dem Volume nach gerade das Doppelte vom Sauerstoffgas. Nun wiegt aber Wasserstoffgas bei gleichem Volum 16mal weniger als Sauerstoffgas. Wird daher das Gewicht eines Volums Sauerstoffgases durch 1 ausgedrückt, so ist das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas = $^2/_{16}$ oder $^1/_8$, wodurch die obige Angabe bezüglich der quantitativen Zusammensetzung des Wassers bestätigt wird.

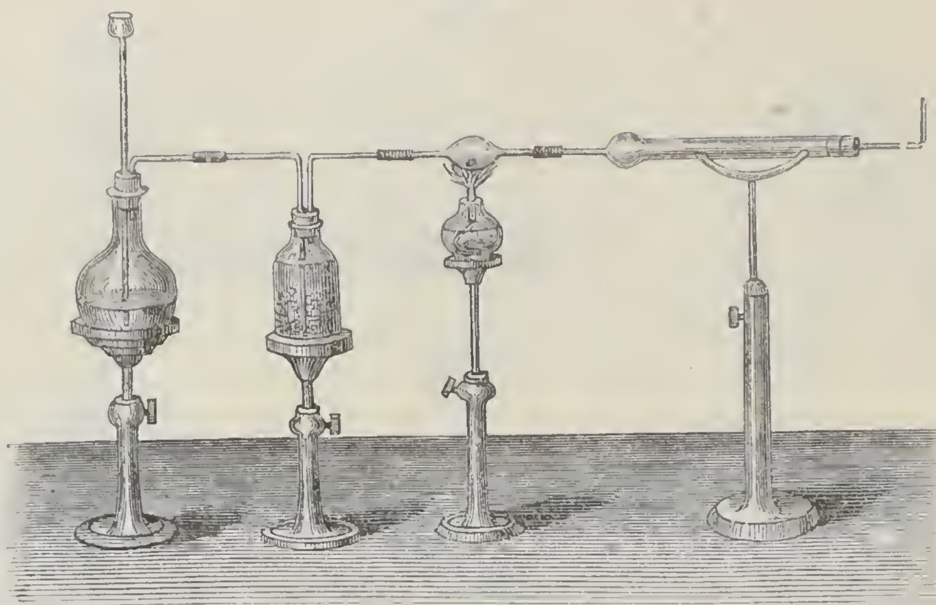
Fig. 39.



Die hier beigegebene Figur stellt einen derartigen electrolytischen Apparat dar. Die beiden Electroden werden von, eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbietenden, dünnen Platinblättern gebildet, sie sind durch eine poröse Thonzelle von einander getrennt und mit zwei oder mehreren Bunsen'schen Elementen verbunden. Das Wasser in der Zersetzungszelle wird, um es leitend zu machen, mit etwas reiner Schwefelsäure angesäuert. Am negativen Pole tritt Wasserstoffgas, am positiven Sauerstoffgas auf; beide können einige Zeit, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben, abgesondert in den mit Wasser gefüllten graduirten Messröhren gesammelt und, sobald diese gefüllt sind, an dem verschiedenen Verhalten beim Eintauchen eines brennenden Spahns rücksichtlich ihrer verschiedenen Wesenheit erkannt werden. Werden die Gase nicht getrennt, sondern gemeinsam in einem einzigen Cylinder aufgefangen, so findet bei Annäherung eines flammenden Körpers eine plötzliche explosive Verbrennung statt, daher auch der Versuch nur mit einer geringen Menge des Gasgemenges und mit Benutzung eines Cylinders von starkem Glase ausgeführt werden darf.

Synthese des Wassers.

Fig. 40.



Dieselbe Bestätigung kann aber auch durch ein sehr leicht auszuführendes Experiment auf chemisch-synthetischem Wege gewonnen werden. Man legt Abschnitzel von arsenfreiem Zinkblech in die Gasentbindungsflasche (Fig. 40), verbindet diese zunächst mit einer Zwischenflasche, worin mit reiner concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthalten sind, um alle Feuchtigkeit des Gases zurückzuhalten, und dann mit der in der Mitte ausgeweiteten Röhre, deren Ausweitung zur Hälfte mit wohl ausgetrocknetem Kupferoxyde gefüllt ist, und endlich mit einem. Chlorcalciumstücke enthaltenden Austrocknungsrohre, welches in eine offene enge Röhre ausgeht. Nachdem Alles gut vorgerichtet, giesst man durch die Trichterröhre verdünnte reine Schwefelsäure in die das Zink enthaltende Flasche, welche man vorsichtshalber noch mit kaltem Wasser umgeben kann, worauf sehr bald die Entwickelung von Wasserstoffgas beginnt. Sobald diese einige Minuten angedauert hat und somit die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, erhitzt man das Rohr mit dem Kupferoxyde bis zum schwachen Glühen. Unter diesen Verhältnissen wird das Kupferoxyd durch das darüber strömende Wasserstoffgas entsauerstofft und Wasser erzeugt, welches sich in dem Chlorcalciumapparate niederschlägt und von dem Chlorcalcium fixirt wird, während das überschüssige Wasserstoffgas durch die offene Röhre entweicht.

Hat man nun die Röhre mit dem Kupferoxyde ebenso auch das Chlorcalciumrohr vor dem Beginnen des Versuchs gewogen, und wägt nach Beendigung wieder, so zeigt der Gewichtsverlust, welchen die erstere erfahren, die Menge des weggenommenen Sauerstoffs, und die Gewichtszunahme des letzteren die Menge des erzeugten Wassers an. Erstere, von letzterer abgezogen, giebt den Wasserstoff an.

---

Das Wasser geht chemische Verbindungen

§ 35. Das Wasser ist vollkommen neutral, geht aber nichts desto weniger mannigfaltige chemische Verbindungen mit anderen Körpern ein. Man nennt diese wasserhaltigen chemischen Zusammensetzungen, wenn dadurch für dieselben keine bestimmte Gestalt bedingt wird, Hydrate, und unterscheidet deren drei verschiedene Arten, nämlich:

Hydrate, worin das Wasser die Stelle einer Säure vertritt, wie z. B. im Kali-, Natron-, und Kalkhydrate (KO HO, NaO HO, CaO HO);

Hydrate, worin das Wasser die Stelle einer Base einnimmt, wie z. B. in den meisten Säuren in ihren concentrirten Formen (HO $SO^3$, HO $NO^5$ u. s. w.), ohne jedoch in dem einen wie in dem andern Falle die neutralisirende Wirksamkeit einer Säure oder einer Base auszuüben; endlich

Hydrate, worin das Wasser die Stelle eines Salzes vertritt und durch ein solches vertreten werden kann, wie in dem gewöhnlichen Bittersalz ($MgO\,SO^3$, HO 6Aq.), dem Zink- und Eisenvitriol.

Auf diese verschiedene Rolle des Wassers in den chemischen Zusammensetzungen beziehen sich die Ausdrücke: saures, basisches und salinisches Wasser, und die verschiedene Stellung, welche das Zeichen des Wassers in den die chemische Constitution ausdrückenden stöchiometrischen Formeln einnimmt.

Das Eingehen von Wasser in eine chemische Verbindung als Hydratwasser ist stets, wie jedes Vorsichgehen chemischer Verbindung, von Wärmeentwickelung begleitet. Das Löschen des Kalkes ist z. B. eine solche Hydratation, daher auch die dabei sich kundgebende Erwärmung. Manche Säuren und Basen sind einer Hydratation in mehrfachen Verhältnissen fähig, so z. B. die Schwefelsäure, von der ein erstes, zweites und drittes Hydrat unterschieden werden. Daher die Ausdrücke: einfach-, doppelt- und dreifach-gewässert. Manche Hydrate sind durch Wärme zersetzbar, wie z. B. das Kalkhydrat, andere nicht, sondern nur durch Zuführung einer wirklichen Säure oder Base, wie z. B. Kali- und Natronhydrat, Salpetersäure- und Schwefelsäurehydrat. In den Fällen, wo das erstere der Fall, ist die erforderliche Temperatur mehrentheils mehr oder weniger höher als der Siedpunkt des reinen Wassers. Die Entwässerung durch Wärme kann anderseits bei manchen Hydraten sogar beim Erwärmen innerhalb Wasser vor sich gehen, so z. B. beim Kupferoxydhydrat (Bremerblau).

in mannichfachen Verhältnissen ein.

Verhalten der Hydrate in der Wärme.

Die Fähigkeit des Wassers, gegen Säuren wie eine Basis sich zu verhalten, bedingt die Existenz vieler dieser ersteren im nicht neutralisirten Zustande, so z. B. der Salpetersäure und der Oxalsäure. Sie zerfallen bei der Entziehung des Hydratwassers entweder in verschiedene neue Producte, aus denen die ursprüngliche Säure sich nicht unverkürzt wieder regeneriren lässt — es zerfällt z. B. die Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure, die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas —, oder sie werden in sogenannte Anhydride verwandelt, welche nicht sauer sind und nur nach Wiederaufnahme des verlorenen Hydratwassers ihre früheren sauren Eigenschaften wiedererlangen, z. B. Phosphorsäure, Weinsäure, Milchsäure.

Verschieden vom hydratischen Wasser ist das Krystallisationswasser, d. h. diejenige Wassermenge, welche in die Zusammensetzung einer Säure, einer Base oder eines Salzes eingeht, wenn diese aus dem wässerig-flüssigen Zustände, also aus wässeriger Lösung, in den regelmässig begrenzten starren Zustand übergehen, oder, mit anderen Worten, krystallisiren, und von dieser selbständigen regelmässigen Gestaltung unzertrennlich ist. Dessen Molecül wird gewöhnlich durch Aq ausgedrückt, und dessen Werth ebenfalls = 9 (vgl. die oben gegebene Formel des gewöhnlichen Bittersalzes).

Krystallisationswasser.

Die Wassermenge, welche eine Substanz beim Krystallisiren aufnimmt, kann für verschiedene Substanzen eine verschiedene sein, kann also nicht von vornherein bestimmt, sondern muss für jede Substanz durch besondere Versuche ermittelt werden. Sie kann aber auch für eine und dieselbe Substanz verschieden ausfallen, wenn die äusseren Verhältnisse, besonders in Bezug auf Temperatur, unter denen die Krystallisation vor sich geht, sich ändern. Jedenfalls ist dann die Krystallform aber auch eine andere.

Ein und derselbe Körper kann eine verschiedene Menge Krystallwasser aufnehmen.

und es bedingt somit ein bestimmter Gehalt an Krystallwasser auch eine bestimmte Form. So krystallisirt das schwefelsaure Natron aus einer heiss gesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen mit 56% Krystallwasser; diese lösen sich in der Wärme in der Hälfte ihres Gewichts Wasser auf und aus der Lösung krystallisiren, wenn diese in einem bedeckten Gefässe bei einer Temperatur zwischen + 7° und + 12° C. hingestellt wird, doppelt-vierseitige Pyramiden mit 50% Krystallwasser heraus. Lässt man dagegen die Lösung bei + 33° C. krystallisiren, so entstehen rhombische Octaëder, welche wasserfrei sind. Es bedingt also, wie aus diesem so eben angeführten Beispiele hervorgeht, eine regelmässige Gestaltung bei einem aus einer wässerigen Flüssigkeit hervorgegangenen festen Körper nicht immer einen Gehalt an Krystallwasser, vielmehr giebt es sehr viele krystallisationsfähige Körper, die beim Auskrystallisiren aus der wässerigen Lösung auch unter den gewöhnlichen Verhältnissen kein Krystallwasser aufnehmen, so z. B. Kochsalz, Salpeter, schwefelsaures Kali.

Krystallisationswasserhaltige Körper können ohne Ausnahme durch Erwärmung innerhalb einer mit Feuchtigkeit nicht gesättigten Luft entwässert werden, und zwar übersteigt die hierzu erforderliche Temperatur sehr selten den Siedepunkt des Wassers und ist sehr häufig viel niedriger. Man nennt die Erscheinung dann verwittern oder fatisciren.

Die Aufnahme von Krystallwasser ist von Wärmeentwickelung begleitet

Die Aufnahme von Krystallwasser seitens eines durch Erhitzen oder Verwittern entwässerten Körpers ist, wie die Hydratation, stets von Wärmeentwickelung begleitet. Uebergiesst man z. B. in einer Schaale wasserleeres Chlorcalcium mit etwas mehr als seinem gleichen Gewichte Wasser, so findet eine sehr starke Erwärmung statt, und die Lösung verwandelt sich fast vollständig in ein festes Aggregat von krystallinischem Chlorcalcium mit fast 50% Krystallwasser. Uebergiesst man in einem dünnwandigen Becherglase 90 Grm. staubiges krystallwasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd mit reichlich 30 Grm. Wasser unter Umrühren mit einem Holzstabe, so verwandelt sich das weisse Pulver sogleich unter sehr starker Erwärmung in eine hellblaue Masse von gewässertem krystallinischem schwefelsaurem Kupferoxyd.

Das Wasser als Lösungsmittel.

§ 36. Eine wesentliche Verschiedenheit von dem eben beschriebenen Verhalten bietet sich dar, wenn das Wasser auf irgend einen Körper nur als Auflösungsmittel wirkt, d. h. ohne irgend eine chemische Verbindung mit demselben einzugehen, demselben nur den eigenen flüssigen Zustand verleiht, mit anderen Worten, ihn auflöst. Solcher Vorgang ist in der Wirklichkeit niemals von Erwärmung, sondern umgekehrt von Erkaltung, also Wärmebindung begleitet. Nur scheinbar trifft dies nicht zu, wenn Salze, welche im krystallisirten Zustande viel Krystallwasser enthalten, im entwässerten Zustande zur Auflösung verwandt werden (z. B. Glaubersalz). Bei der ersten Berührung des entwässerten Salzes mit dem Wasser nämlich nimmt das erstere zunächst das ihm zukommende Krystallwasser auf, es wird also Wasser chemisch gebunden und es findet folglich Entwickelung von Wärme statt, deren Menge mehr beträgt, als nöthig ist, um den sich auflösenden Theil des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Dieser Ueberschuss wird durch das Gefühl wahrgenommen. Hatte man dagegen das Salz krystallisirt angewandt, so wird

Das Lösen ist von Abkühlung begleitet.

sowohl das starre Salz, als auch dessen starres Krystallwasser flüssig, folglich Wärme verschluckt, und, wie man gewöhnlich sagt, Kälte erzeugt. Es ist dies bei Anwendung sogenannter erkaltender Umschläge sehr zu berücksichtigen, da sonst leicht bei Anwendung scheinbar eines und desselben Mittels ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorgerufen werden können. 3 Theile krystallisirtes Glaubersalz geben mit 10 Theilen Wasser eine Abkühlung um 6,7° C.; 3 Theile entwässertes Glaubersalz dagegen eine Erwärmung von 2,2°.

Die Grösse der Abkühlung ist bei verschiedenen Körpern verschieden.

Die Grösse der Abkühlung beim einfachen Auflösen der Körper in reinem oder anderem Wasser ist übrigens für verschiedene Körper, auch wenn sie in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehen, sehr verschieden und von vorn herein nicht bestimmbar. So ruft ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) beim Vermischen mit 4 Theilen Wasser, während es sich löst, eine Temperaturerniedrigung um nur 1,9° C. hervor, während Chlorkalium unter denselben Verhältnissen ein Sinken der Temperatur um 11,4° C. veranlasst (Benutzung dieser Thatsachen zur Prüfung des Kochsalzes auf einen Gehalt von Chlorkalium). 1 Theil salpetersaures Ammon (flammender Salpeter) mit gleichviel Wasser übergossen, löst sich auf, und es findet dabei eine Temperaturerniedrigung von + 10 bis auf — 15½° statt, ebenso 5 Theile Salpeter, 5 Theile Salmiak und 16 Theile Wasser. Setzt man zu letzterem Gemenge noch 8 Theile Glaubersalz zu, so sinkt die Temperatur bis auf — 20°. Nimmt man anstatt Wasser gestossenes Eis oder Schnee, so ist die Abkühlung noch bedeutender, weil das Eis, indem es durch die prädisponirende Anziehung des Salzes zum Wasser flüssig wird, selbst noch viel Wärme verschluckt. So veranlassen bei richtigem Verfahren 10 Theile gestossenes Eis mit verschiedenen hygroskopischen Salzen folgende Temperaturerniedrigungen: mit 3½ Theilen Kochsalz von 0° auf — 20°, mit 4 Theilen Salmiak und ebensoviel Kochsalz von 0° auf — 25°; mit 15 Theilen krystallwasserhaltigem Chlorcalcium von 0° auf — 30°.

Kältemischungen.

Kochsalz und Eis sind die von den Conditoren am gewöhnlichsten angewandten Materialien, oder, wenn Eis nicht vorhanden, Glaubersalz und Chlorwasserstoffsäure. Es bringen nämlich 8 Theile Glaubersalz, mit einem Gemisch aus 3 Theilen roher Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 2 Theilen Wasser übergossen, eine Erkaltung von + 20 bis auf — 10° hervor.

Verschiedene Körper haben eine ungleiche Löslichkeit.

§ 37. Ebensowenig wie der Betrag der Abkühlung ist auch *a priori* bestimmbar, ob ein Körper in Wasser löslich sein werde oder nicht. Unter den einfachen Körpern sind nur die Halogene (Chlor, Brom und Iod) in Wasser löslich, obwohl auch nur in geringer Menge. Die Säuren, Basen und Salze sind in Wasser theils löslich, theils nicht, doch ist im Allgemeinen die Anzahl der löslichen überwiegend. Bei den löslichen ist übrigens der Betrag der Löslichkeit ein sehr verschiedener.

(Krystallwasserhaltiges Chlorcalcium löst sich in der Hälfte, Kochsalz in 2½, Chlorblei in 175 Theilen Wasser auf, Chlorsilber ist ganz unlöslich.)

Wärme steigert in den allermeisten Fällen das Lösungsvermögen des Wassers, in manchen Fällen sogar in sehr hohem Grade, so z. B. beim salpetersauren und chlorsauren Kali und beim schwefelsauren Natron, welches letztere vom eiskalten Wasser die 8fache, von Wasser von + 33° C. nur ⅓ zur Lösung bedarf. Bei manchen Salzen nimmt die Löslichkeit mit der Erwärmung in einem sehr einfachen Verhältnisse zu, so dass, wenn der Betrag ihrer Löslichkeit bei 0° gefunden und die Zunahme dieses Betrags durch Temperaturerhöhung um 1° ermittelt ist, hierauf die Löslichkeit bei jeder gegebenen Temperatur berechnet werden kann. So lösen 100 Theile Wasser von 0° 29,23 Chlorkalium auf, und für jede Temperaturerhöhung um 1 Grad 0,2738 weiter, bei + 40° folglich 29,23

+ (0,2738 × 40) = 40,182. Aehnlich verhalten sich schwefelsaures Kali, Chlorbaryum und schwefelsaure Magnesia. Bei manchen Salzen tritt das Maximum der Löslichkeit bei einer gewissen mittlern Temperatur ein, unter- und oberhalb welcher die Löslichkeit geringer ist, so beim krystallisirten schwefelsauren Natron, wovon über + 33° C. erwärmtes Wasser weniger aufnimmt als Wasser von der bezeichneten Temperatur; ebenso beim krystallisirten kohlensauren Natron, wovon 100 Th. Wasser von 36° 833 Theile, siedendes Wasser dagegen nur 445 Th. aufnehmen, daher auch eine bei 36° gesättigte Lösung beim Erwärmen und ebenso auch beim Erkalten sich trübt. Noch andere Körper sind in heissem Wasser nicht erheblich löslicher als in kaltem, z. B. Kochsalz; einige sind sogar in heissem Wasser minder löslich, z. B. der säurefreie und der citronsaure Kalk (Benutzung dieser letzteren Thatsache zur Unterscheidung der Weinsäure, Citronsäure und Aepfelsäure von einander). Doch sind dies seltene Ausnahmen von der allgemeinen Regel.

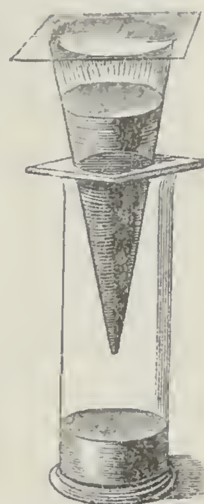
Was man unter gesättigte Lösung versteht.

Man nennt eine Lösung gesättigt, wenn sie so viel von der auflöslichen Substanz enthält, als das Auflösungsmittel bei der gegebenen Temperatur aufzulösen vermag. Gehört die aufgelöste Substanz zu denjenigen, welche in heissem Wasser in weit grösserer Quantität löslich sind als in kaltem, so wird eine heissgesättigte Lösung derselben beim Erkalten einen Theil des aufgelösten fallen lassen. Stellt man z. B. eine in der Siedehitze gesättigte Auflösung von chlorsaurem Kali, bei welcher Temperatur 100 Theile Wasser 60 Theile von dem Salze aufnehmen, an einen kalten Ort zum Abkühlen hin, so krystallisiren gegen 50 Theile und wohl auch darüber heraus; die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nennt man Mutterlauge. Durch Verdunsten und abermaliges Erkaltenlassen gewinnt man von Neuem Krystalle. War das chlorsaure Kali mit einer anderen Substanz (z. B. Chlorkalium) verunreinigt gewesen, welche wegen ihrer geringen Menge oder grösseren Löslichkeit in der erkalteten Flüssigkeit noch vollständig gelöst bleiben kann, so ist sie in der Mutterlauge enthalten, während die entstandenen Krystalle nur so viel davon zurückhalten, als der Menge der Mutterlauge entspricht, von der sie durchdrungen sind. Es ist daher das Auflösen in siedendem Wasser und Abkühlenlassen behufs der Abscheidung eines Theils der aufgelösten Substanz eine sehr häufig angewandte Operation, um gewisse Substanzen, welche durch geringe Mengen anderer verunreinigt sind, zu reinigen. Man nennt solche Reinigungsweise Umkrystallisiren oder Reinigung durch Umkrystallisation. Hät ein Salz Neigung, grosse Krystalle zu bilden, wie z. B. Alaun, Salpeter, Soda, so muss bei der eben erwähnten Reinigungsmethode dem dadurch entgegengewirkt werden, dass man die Krystallisation nicht langsam und ruhig, sondern rasch und unter Bewegen der Flüssigkeit vor sich gehen lässt, gegenfalls würden grosse Krystalle entstehen, welche im Innern Mutterlauge eingeschlossen zurückhalten und dadurch die Reinigung sehr erschweren. So aber entsteht ein Krystallmehl, welches durch Verdrängung oder sogenanntes Decken sich leicht von aller unreinen Mutterlauge befreien lässt. Man schüttet das Krystallmehl in ein conisches Gefäss (Fig. 41, S. 57) von Glas, gebranntem Thon oder Holz, je nach der Menge und der Art des Salzes, dessen untere Oeffnung mittelst Baumwolle oder auf sonst irgend eine andere Weise lose ver-

Reinigung durch Decken oder Verdrängung.

schlossen wird, bedeckt es mit einer kreisrunden Scheibe von weissem Fliesspapier, deren Rand nach oben etwas umgeschlagen ist, und giesst dann langsam etwas reines kaltes Wasser oder eine kalt gesättigte Lösung desselben, aber reinen Salzes auf. Das Wasser oder die Lösung sickert langsam durch das Papier und drängt die Mutterlauge aus dem Krystallmehl aus.

Fig. 41.



Anstatt Wasser benutzt man wohl zuweilen Weingeist als verdrängende Flüssigkeit, wenn das zu reinigende Salz darin unlöslich, das zu verdrängende aber löslich ist, wie z. B. um salpetersauren Strontian von anhängendem salpetersauren Kalk zu befreien; oder auch, wie schon erwähnt, eine gesättigte Lösung des gleichnamigen reinen Salzes selbst, so beim salpetersaurem Kali, um daraus anhängende Spuren salpetersauren Natrons zu entfernen.

Wodurch die Reinigung durch Krystallisation erschwert oder begünstigt wird.

Die Scheidung verschiedener Salze durch Krystallisation wird ausserdem noch besonders begünstigt durch das vielen Salzen innewohnende Bestreben, bei ihrer Ausscheidung aus einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel sich eigenthümlich und verschiedenartig zu gestalten und sich so von andern zu sondern, denen dieselbe Gestaltungsweise nicht zukommt, so z. B. Kalisalpeter, welcher vorherrschend in Prismen (säulenförmigen Krystallen), und Natronsalpeter, welcher vorherrschend in Rhomboëdern (geschobenen Würfeln) krystallisirt. Isomorphe Substanzen, d. h. Substanzen von gleicher Krystallform und gleicher stöchiometrischer Constitution, lassen sich aber durch Krystallisation nicht scheiden, so Ammoniak- und Kali-Alaun, wenn sie nicht etwa eine bedeutend verschiedene Löslichkeit besitzen, wie z. B. Kali- und Natron-Alaun; endlich sind gewisse Salze auch bei ungleicher Krystallform und ungleichem Lösungsvermögen durch Krystallisation nicht scheidbar, weil sie zu Doppelsalzen mit neuen Eigenschaften sich vereinigen, wie z. B. schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali, weinsaures Kali und weinsaures Natron.

Uebersättigt wird eine Lösung genannt, welche eine grössere Menge Salz aufgelöst enthält, als der Temperatur derselben entspricht. Solche abnorme Erscheinung bieten z. B. das unterschwefeligsaure, schwefelsaure und essigsaure Natron und ebenso das Chlorcalcium dar. Sie ist dem Nichtgefrieren des Wassers beim Erkalten unterhalb des Gefrierpunktes analog, also eine sogenannte Ueberschmelzung (S. 26). Sehr geringfügige Ursachen rufen in solchen Lösungen plötzlich eine Krystallisation hervor und zwar, wie leicht erklärlich, unter starker Erwärmung.

Wechselzersetzung der Salze.

§. 38. Zwei verschiedene Salze oder überhaupt zwei verschiedene zusammengesetzte Körper, in wässeriger Lösung zusammengebracht, zersetzen sich nicht selten gegenseitig in Folge eines wechselseitigen Austausches der Bestandtheile (doppelte Wahlanziehung, reciproke Verwandtschaft), und zwar findet eine derartige Zerlegung immer statt, wenn das eine der resultirenden Producte unlöslich oder auch nur weniger löslich ist, als beide einzelne zusammengebrachte Verbindungen.

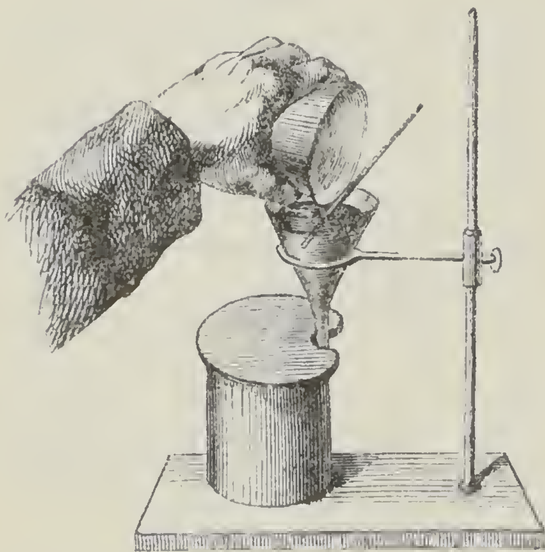
Chlorbaryum und kohlensaures Natron, Chlorbaryum und salpetersaures Natron, chlorsaures Kali und saures weinsaures Natron, Iodkalium und Quecksilberchlorid, salpetersaures Bleioxyd und chromsaures Kali.

Entgegengesetzte Zersetzungserscheinungen auf nassem und trockenem Wege.

Nicht selten sind die hier sich darbietenden Zersetzungsvorgänge entgegengesetzt den auf trockenem Wege. So verwandelt sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniumoxyd, in wässriger Lösung zusammengebracht, in Chlorammonium, welches gelöst bleibt, und kohlensaures Calciumoxyd, welches niederfällt. Lässt man dagegen diese beiden Producte trocken und bei höherer Temperatur auf einander einwirken, so werden die beiden ursprünglichen Stoffe wieder erzeugt. Aehnlich verhält es sich mit Chlorbaryum und schwefelsaurem Kalk: auf nassem Wege entsteht Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt, auf trockenem Wege aus diesen beiden letzteren schwefelsaurer Kalk und Chlorbaryum. Sogar in wässrigen Lösungen findet zuweilen bei verschiedenen Temperaturen eine entgegengesetzte Zersetzungsweise statt. So bereitet man salzsaure Magnesia und Glaubersalz auf nassem Wege durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz bei einer Kälte von — 3°, wobei Glaubersalz, das bei dieser Temperatur wenig löslich ist, anschiesst, und sehr lösliche salzsaure Magnesia in der Mutterlauge zurückbleibt. Erwärmt man dagegen eine gemischte Auflösung von salzsaurer Magnesia und Glaubersalz bis + 30° und dampft bei dieser Temperatur weiter ab, so fällt Kochsalz als krystallinisches Pulver nieder und schwefelsaure Magnesia bleibt in der Flüssigkeit.

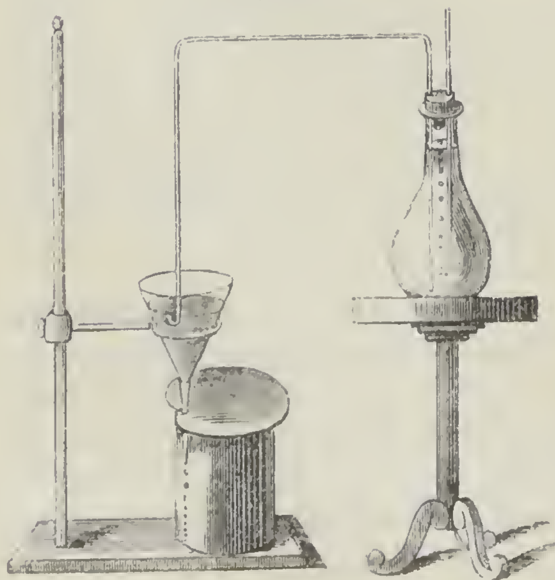
Das Filtriren und Aussüssen.

Fig. 42.



Den beim Zusammenbringen von zwei Lösungen (z. B. von Chlorbaryum und kohlensaurem Natron) sich erzeugenden und abscheidenden festen Körper (kohlensauren Baryt) nennt man Niederschlag oder Präcipitat, den Vorgang Fällung oder Präcipitation, den Körper endlich, der diese veranlasst, Fällungsmittel. Durch Filtration (Fig. 42) wird der Niederschlag von der Flüssigkeit, worin er sich vertheilt findet, getrennt und durch Auswaschen, Aussüssen, d. h. durch wiederholtes Aufgiessen oder allmäliges Zufliessenlassen von reinem Wasser (Fig. 43) vollständig davon befreiet, gereinigt.

Fig. 43.



Wechselzersetzung ohne Fällung.

Endlich geht auch zwischen zwei Salzen, von den das eine eine starke Säure mit einer schwachen Base (z. B. schwefelsaures Eisenoxyd), das andere umgekehrt eine schwache Säure mit einer starken Base (essigsaures Natron) verbunden enthält, stets ein Wechseltausch der Bestandtheile vor sich, gleichviel ob nur das eine oder beide resultirende Producte löslich sind. In letzterem Falle ist natürlicherweise keine Fällung wahrzunehmen, und man erkennt, dass eine Wechselzersetzung stattgefunden hat, entweder aus der veränderten Farbe oder aus gewissen anderen Eigenthümlichkeiten der Mischung, welche keiner der einzelnen Lösungen zukommen.

Fast farblose schwefelsaure Eisenoxydlösung giebt mit ganz farbloser essigsaurer Natronlösung eine rothe Flüssigkeit in Folge des nun darin enthaltenen essigsauren Eisenoxydes. Zwei wasserklare farblose Lösungen von Alaun und essigsaurem Natron, welche jede für sich erhitzt keinerlei Trübung erleiden, geben eine Mischung, welche beim Erhitzen sich sehr stark trübt, in Folge der nun darin enthaltenen essigsauren Thonerde.

Einfluss der Temperatur auf Zersetzungsvorgänge.

Damit eine Wechselzersetzung eintrete, ist es übrigens nicht durchaus erforderlich, dass beide Substanzen gelöst seien; in vielen Fällen reicht es hin, dass dies nur mit einer der Fall sei, obwohl die Zersetzung allerdings in solchem Falle immer viel langsamer und auch selten vollständig vor sich geht. So zwischen schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali. Nicht selten üben auch hier verschiedene Temperaturen einen merkwürdigen, zuweilen ganz entgegengesetzten Einfluss aus, dessen Kenntniss besonders für die richtige Würdigung mancher geologischer Erscheinungen wichtig ist*). So verwandelt sich z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps), bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurer Magnesia (Magnesit) in Wechselwirkung gebracht, in eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia unter Bildung von kohlensaurem Kalk. Lässt man umgekehrt eine Auflösung des ersteren Salzes in hoher Temperatur (bei + 200°) auf kohlensauren Kalk einwirken, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Verhalten des Wasser gegen luftförmige Stoffe.

§ 39. Das Wasser löst aber nicht bloss feste, sondern auch flüssige und gasförmige Stoffe auf. Das erstere nennt man gewöhnlich Mischen, das letztere Absorbiren, Verschlucken. Man sagt, das Wasser mischt sich nicht mit Chloroform, wohl aber mit Weingeist, das Wasser absorbirt oder verschluckt Kohlensäuregas.

Das Wasser verschluckt sämmtliche Gasarten, aber in sehr abweichenden Verhältnissen, von manchen kaum $^1/_{40}$, von anderen ein gleiches Volum, von noch anderen mehr denn das Hundertfache. In letzterem Falle ist die Absorption von Wärmeentwickelung begleitet, und zwar ist diese um so bedeutender, je reichlicher die Absorption; sie kann z. B. beim Chlorwasserstoffgas bis über 100° gehen, während sie beim Kohlensäuregas kaum $^1/_4{}^0$ beträgt. Gase, welche durch starken Druck leicht verflüssigbar sind, werden vom Wasser reichlicher aufgenommen, als permanente Gase; jedoch steht die leichtere Verdichtbarkeit nicht immer in Verhältniss mit der reichlicheren Absorption; so ist Chlorwasserstoffgas weit schwieriger verdichtbar und doch weit reichlicher absorbirbar, als Schwefeligsäuregas, was aber höchst wahrscheinlich daher rührt, dass Chlorwasserstoff sich mit Wasser zu einem Hydrate verbindet, schwefelige Säure aber nicht, wie denn auch in der That Schwefeligsäuregas aus der wässerigen Lösung durch anhaltendes Kochen ausgetrieben werden kann, was mit der wässerigen Lösung des Chlorwasserstoffgases nicht der Fall ist, vielmehr bei letzterer zuletzt ein Grad der Verdünnung eintritt, wo die Lösung als ein Ganzes überdestillirt.

Einfluss des Druckes und der Temperatur.

Unter welchem äusseren Drucke auch ein minder reichlich vom Wasser absorbirbares Gas stehe, immer nimmt das Wasser bei derselben Temperatur gleichviel Maasse von ihm auf, wenigstens innerhalb gewisser

*) Vgl. Chem. Centralblatt 1868, S. 434 u. ff.

Grenzen, also dem Gewichte nach von einem Gase, wenn es sich unter einem doppelten Luftdrucke befindet, noch einmal so viel, und wenn es unter dem halben Luftdrucke steht, halb so viel, als wenn es unter dem einfachen Luftdrucke sich befindet. Dem verstärkten und verminderten Drucke ähnlich wirken Erkaltung und Erwärmung, durch welche das Volum des Gases ebenfalls verringert oder vergrössert wird, so dass das Wasser von jedem Gase in der Kälte ein grösseres Gewicht verschluckt, als in der Wärme.

Bietet man dem Wasser ein Gemenge von zwei Gasen zur Absorption dar, so absorbirt es beide Gase im Verhältnisse ihrer Absorbirbarkeit und ihrer Expansion in dem Gemenge. Es haben z. B. Versuche über die Auflöslichkeit des Sauerstoffgases und des Stickstoffgases in Wasser ergeben, dass diese für ersteres Gas dem Volum nach 0,046, für das letztere 0,025 beträgt, folglich löst ein Maass Wasser aus der Luft

$$\text{von Sauerstoffgass } 0{,}046 \times \frac{21}{100} = 0{,}966$$

$$\text{„ Stickstoffgas } 0{,}025 \times \frac{79}{100} = 1{,}975$$

$$\text{also } \overline{2{,}941} \text{ Proc.}$$

Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Luft.

Dies giebt für 100 Volume solcher Luft 32,8 Sauerstoffgas und 67,2 Stickstoffgas, womit die Resultate der Versuche über die Zusammensetzung der im Wasser aufgelösten atmosphärischen Luft übereinstimmen. Dieser grössere Sauerstoffgehalt der im Wasser aufgelösten atmosphärischen Luft ist für das thierische Leben in Flüssen, Teichen und Seen sehr wichtig. In grossen Höhen aber, wo die im Wasser aufgelöste Luft in Folge des verminderten Luftdruckes verhältnissmässig sehr expandirt ist, kann hierdurch deren Gehalt an Sauerstoffgas dem Gewichte nach doch so sehr vermindert sein, dass es nicht mehr hinreicht zur Unterhaltung des Athmens der Wasserthiere, daher auch in den hohen Alpenseen keine Fische sich vorfinden.

Verschiedenheit der natürlichen Wässer.

§ 40. Aus der Fähigkeit des Wassers, so mannigfaltige Substanzen aufzulösen, geht hervor, dass das natürlich vorkommende Wasser kein reines Wasser sein könne, sondern stets mehr oder weniger fremde Stoffe enthalten müsse. Man unterscheidet im gemeinen Leben Regenwasser, Flusswasser, Quellwasser und Seewasser. — Das Regenwasser, wenn es reinlich und auch einige Zeit nach dem Beginn des Regens aufgefangen worden, ist ziemlich reines Wasser; es kann nur geringe Mengen (kaum 3 Volumproc.) von atmosphärischen Gasen und sehr kleine Spuren von salzigen (darunter wesentlich kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Ammon) und organischen Stoffen enthalten, ist daher bei Einhaltung der vorgenannten Bedingungen zu vielen Zwecken, wozu nahehin reines Wasser erforderlich, anwendbar. — Das Flusswasser ist auch im günstigsten Falle schon minder rein, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas davon in einer polirten Silber- oder Platinschaale vollständig verdunsten lässt, — die vorher blanke Metallfläche erscheint blind in Folge eines geringen Rückstandes an mineralischen Stoffen, deren Menge zwischen $^1/_{10000}$ und $^5/_{10000}$ schwankt. Dieser Rückstand beträgt am

meisten, wenn das Wasser innerhalb bewohnter Orte oder nahe an seinem Ausflusse aus solchen geschöpft worden, und besteht gewöhnlich aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer und schwefelsaurer Magnesia, Kochsalz und organischen Materien mit Spuren von Eisenoxyd. Ausserdem enthält das Flusswasser, wie das Regenwasser, stets ebenfalls geringe Mengen von Ammonsalzen, salpetrigsauren und salpetersauren Salzen und atmosphärischen Gasen. Regen- und Flusswasser werden in der gewöhnlichen Sprachweise weiches Wasser genannt. — Das Quellwasser, d. h. das aus dem Innern der Erde hervorquellende Wasser, ist mehrentheils viel reicher an mineralischen Substanzen als das Flusswasser, und zwar sind diese von zweierlei Art. Es sind nämlich mineralische Substanzen, welche an und für sich im Wasser löslich sind und vom Wasser ohne Zuthun eines anderen Stoffes aufgenommen werden (schwefelsaurer und salzsaurer Kalk, schwefelsaure und salzsaure Magnesia, Kochsalz), wenn das Wasser durch Erdschichten fliesst, in denen sie enthalten sind, oder es sind Mineralsubstanzen, welche an und für sich in reinem Wasser sich gar nicht oder nur unbedeutend lösen, wohl aber, wenn das Wasser Kohlensäure enthält (kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde, kohlensaures Eisen- und Manganoxydul). Die Kohlensäure ist aber ein nie fehlender Bestandtheil der Quellwässer, folglich enthält auch alles Quellwasser durch Vermittelung der Kohlensäure mehr oder weniger von den genannten Stoffen gelöst, und zwar immer in viel grösserer Menge als Flusswasser, dessen Kohlensäuregehalt immer nur sehr gering sein kann in Folge einerseits des Bestrebens des Kohlensäuregases in die Atmosphäre zu diffundiren, und anderseits der grossen Oberfläche, welche die Flüsse der Luft darbieten. Der grössere Kohlensäuregehalt des Quellwassers bedingt dessen Vorzug als Trinkwasser, aber auch in Folge der dadurch gelösten Erdsalze dessen Unanwendbarkeit zu gewissen häuslichen Zwecken, besonders zum Kochen der Speisen, und zum Waschen mit Seife. Wird nämlich Quellwasser erwärmt, so entweicht zunächst die Kohlensäure und die durch Vermittelung derselben aufgelösten Mineralstoffe fallen zum grössten Theile nieder. Das Wasser wird trübe und die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem erdigen Ansatze, welcher, wenn das Erwärmen solchen Wassers in demselben Gefässe häufig wiederholt wird, endlich zu einer dicken Kruste (Pfannenstein, Kesselstein) sich ansammelt und in Dampfkesseln nicht selten zu sehr nachtheiligen Erscheinungen Veranlassung giebt. Fleisch, Hülsenfrüchte und dgl., in solchem Wasser erwärmt, werden davon durchdrungen, die mineralischen Stoffe lagern sich innerhalb und ausserhalb derselben darauf ab und machen sie hart. Daher die Bezeichnung hartes Wasser, welche man im gemeinen Leben solchem Wasser giebt.

Quellwasser ist gutes Trinkwasser,

Die Unanwendbarkeit harten Wassers zum Waschen mit Seife wird durch die Zersetzung, welche in Wasser gelöste Kalksalze und Seife auf einander ausüben, herbeigeführt. Die Seife ist ein Salz, bestehend aus Kali oder Natron als Basis, und Oel- oder Talgsäure; mit Kalksalzen in wässriger Lösung zusammengebracht, findet zwischen beiden Salzen eine Wechselzersetzung statt, und in Folge dessen entsteht Kalkseife, die im Wasser unlöslich ist, sich daher niederschlägt, der Wäsche anhängt und deren Reinigung hindert. — Hartes Wasser ist auch noch zu manchen anderen technischen Zwecken unanwendbar und schädlich, so z. B. in der Färberei, wo es nicht selten durch seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk einen nicht unerheblichen Verlust an Farbstoff und wohl auch eine Veränderung

aber zu gewissen technischen Zwecken untauglich.

der Färbung veranlasst. So ertheilen z. B. einige Tropfen von geistiger Campechenholztinctur dem an kohlensaurem Kalk reichen Wasser eine prachtvolle violette Farbe. Ist man nun aber doch genöthigt, in dem einen oder dem andern der genannten Fälle eines solchen Wassers sich zu bedienen, so ist es gut, es durch vorgängiges Aufkochen und Klärenlassen in weiches Wasser zu verwandeln. Beim Sieden entweicht die Kohlensäure, die kohlensauren Erdsalze werden zum grössten Theile abgeschieden und fallen nieder; das abgeklärte Wasser zeigt nun jene Uebelstände nicht mehr oder doch nur in viel geringerm Grade. Diese Methode ist indess nicht wohl anwendbar, wenn es sich um grosse Wassermengen handelt; z. B. behufs der Speisung von Dampfkesseln. In solchem Falle kann man ohne Erwärmung mittelst sehr dünner Kalkmilch sehr nah denselben Zweck, die Entfernung der kohlensauren Erdsalze, erreichen. Zu dem in grossen Behältern angesammelten Wasser setzt man in kleinen Portionen von mit Wasser zu einer Milch gelöschtem Kalke zu, bis eine abfiltrirte Probe weder durch kohlensäurefreies, noch durch kohlensaures Ammoniak irgend eine Trübung erleidet. Eine Trübung durch ersteres Reagens würde noch vorhandenen kohlensauren Kalk andeuten, eine Trübung durch das zweite Reagens würde zu erkennen geben, dass bereits zu viel von der Kalkmilch zugesetzt worden ist, und dass, um dieses zu verbessern, von demselben Wasser zugemischt werden muss. Bei diesem Verfahren wird die freie Kohlensäure durch den zugesetzten kohlensäurefreien Kalk hinweggenommen und der ursprünglich aufgelöst gewesene und der neu entstandene kohlensaure Kalk fallen nieder, während das Wasser nun rein geworden ist.

Wie man den kohlensauren Kalk entfernt.

Enthält hartes Wasser nicht bloss kohlensauren, sondern auch schwefelsauren Kalk (Gyps), welcher noch in stärkerem Maasse als der durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensaure Kalk die Seife zersetzt, so kann solches Wasser weder durch Aufkochen noch durch Zusatz von Kalkmilch verbessert werden, wohl aber, wenn demselben etwas kohlensaures Natron (Soda) oder kohlensaures Kali (Pottasche) zugesetzt wird. Diese Salze zersetzen den Gyps, indem sie sich mit demselben wechselseitig in kohlensauren Kalk, welcher niederfällt und ohne Nachtheil ist, und in schwefelsaures Alkali, welches aufgelöst und in dieser geringen Menge ebenfalls keinen Nachtheil mit sich führt, verwandeln. Etwas mehr kohlensaures Alkali, als gerade zur Zersetzung des Gypses erforderlich ist, ist nicht allein ohne Schaden, sondern auch der Reinigung förderlich und bedingt ein Ersparniss an Seife.

Härte des Wassers.

Die durch kohlensaure Erdsalze bedingte Härte des Wassers, welche, wie gesagt, durch Aufkochen beseitigt werden kann, bezeichnet man als temporäre Härte, diejenige aber, welche von der Gegenwart von im Wasser an und für sich löslichen Kalk- und Magnesiasalzen (vornehmlich Gyps) herrührt, daher auch nach dem Aufkochen dieselbe bleibt, nennt man bleibende Härte, die Summe beider Gesammthärte. Ein sehr einfaches Mittel, um solche, durch den Ausdruck hart angedeutete übele Beschaffenheit des Wassers zu erkennen und sogar relativ quantitativ festzustellen, ist eine verdünnte Lösung von Seife in verdünntem Weingeist. Reines Wasser wird durch einen Zusatz von solcher Seifenlösung nicht getrübt, erhält aber dadurch die Eigenschaft, beim Schütteln einen Schaum zu bilden, der längere Zeit, wohl 10 bis 15 Minuten, stehen bleibt; Wasser, welches Erdsalze enthält, wird mehr oder weniger milchig getrübt, indem zwischen letzteren und dem fettsauren Alkali, woraus, wie oben erwähnt, die Seife im Wesentlichen besteht, eine Wechselzersetzung eintritt und Kalk- und Magnesiaseife abgeschieden wird, welche Abscheidung eben die Trübung bedingt. Auch tritt beim Schütteln die Schaumbildung nicht eher ein, als bis durch einen hinreichenden Zusatz von der Seifenlösung die ganze Menge der vorhandenen Erdsalze zersetzt und ausserdem ein Ueberschuss von Alkaliseife zugesetzt worden ist. Je mehr nun von einer in bestimmten Verhältnissen (5 Gramme Seifenpulver in 500 Grammen höchstrectificirtem Weingeiste gelöst und nach dem Filtriren mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, dass das Ganze 1 Liter beträgt) bereiteten Seifenlösung zu einer bestimmten Menge von dem fraglichen Wasser zugesetzt werden muss, um die Schaumbildung herbeizuführen, um desto grösser muss natürlicherweise der Gehalt dieses Wassers an Erdsalzen sein. Hat man nun durch einen vorgängigen Versuch mit Anwendung einer in Zehntel Kub.-Centim. getheilten Bürette festgestellt, wieviel von der obigen Seifenlösung zu einer Auflösung von 1 Decigrm. Gyps (= $1/3$ Decigrm. Kalk) in 100 K.-C. destillirtem Wasser zugesetzt werden muss, damit beim Schütteln bleibende Schaumbildung eintrete, so erkennt man leicht, dass mit Hülfe solcher Seifenlösung der Kalkgehalt eines harten Wassers, also dessen Härte, auch sehr annäherungsweise quantitativ bestimmt werden könne.

Prüfung des Wassers durch Seifenlösung.

In Fällen, wo es darum zu thun ist, zu erfahren, wie viel von den Erdsalzen als kohlensaure, und wie viel an andere Säuren gebunden im Wasser enthalten sind, also welches die temporäre und welches die bleibende Härte des Wassers ist, kocht man eine abgemessene Wassermenge eine längere Zeit, filtrirt, süsst das Filter mit soviel destillirtem Wasser aus, als erforderlich, um das verdunstete Wasser zu ersetzen, und betimmt ganz in der angegebenen Weise die bleibende Härte. Das erhaltene Resultat, von der früher ermittelten Gesammthärte abgezogen, giebt die temporäre Härte zu erkennen.

Im Regen-, Fluss- und Quellwasser finden sich, wie schon erwähnt, nicht selten auch geringe oder grössere Spuren von Ammon, salpetriger und Salpetersäure und organischen Gebilden. Hat man nun Veranlassung, Wasser nach der einen oder der anderen dieser Richtungen hin zu prüfen, so kann dieses folgendermaassen geschehen.

I. Prüfung auf Ammon. Man giebt etwa 100 Grm. oder darüber von dem fraglichen Wasser in eine tubulirte Retorte mit langem Abflussrohr, fügt ein wenig Magnesiamilch (vgl. § 271) hinzu, so dass die Flüssigkeit schwach milchtrübe erscheint, verbindet die Retorte mit einer Vorlage, deren innere Wandungen zuvor mit etwas destillirten Wasser angefeuchtet werden, destillirt innerhalb eines Drahtkorbes über der Weingeist- oder Gaslampe etwa ⅓ von dem Wasser ab und prüft das Destillat mit dem Bohlig'schen (vgl. § 440) oder auch dem Nessler'schen Reagens (vgl. § 445). Weitere Prüfungen.

II. Prüfung auf salpetrige Säure. Man verfährt wie im Vorhergehenden, nur dass man das Wasser, anstatt mit Magnesiamilch, mit etwas sehr reiner Essigsäure schwach ansäuert, und das Destillat oder einen Theil desselben durch Eintröpfeln von einer verdünnten wässrigen Lösung von übermangarsaurem Kali (1 Grm. des Salzes auf 1 Liter) prüft (Fresenius) — bei Anwesenheit von salpetriger Säure verschwindet die rothe Färbung schnell, nicht aber bei deren Abwesenheit. — Anstatt des genannten Reagens kann auch schwefelsäurehaltige Stärkelösung*), welche man zunächst in dem Kelchglase mit einem Tropfen von einer wässerigen Lösung von reinem Iodkalium versetzt, anwenden — bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt sofort oder nach kurzer Weile eine Bläuung ein.

III. Prüfung auf Salpetersäure. Ist die vorbeschriebene Prüfung auf salpetrige Säure ohne Erfolg geblieben, deren Abwesenheit folglich nachgewiesen, so wird mit dem Rückstande in der Retorte zunächst in gleicher Weise verfahren und schliesslich in die Mischung ein blanker Streifen Zinkblechs getaucht oder etwas Zinkstaub gegeben. Bei Anwesenheit auch nur einer sehr kleinen Spur eines Salpetersäuresalzes färbt sich die Mischung vom Zink aus sehr bald oder nach kurzer Zeit bläulich oder blau (Schönbein).

Eine andere ebenfalls sehr empfindliche Probe auf Salpetersäure ist folgende: Man lässt 50—100 K.-C. oder auch mehr von dem fraglichen Wasser bis auf einen kleinen Rückstand verdunsten, giesst diesen von dem etwaigen Bodensatz in ein Kelchglas ab, fügt etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Anilin (durch Auflösen von einem Tropfen Anilin in 6 Grm. off. verdünnter Schwefelsäure bereitet) hinzu, darauf langsam dem Volum nach nahehin doppelt soviel reine conc. Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstabe langsam um — bei Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes erscheinen nach kurzer Weile prachtvoll rothgefärbte Streifen oder Zonen und schliesslich färbt sich die gesammte Flüssigkeit rosenroth (Braun). — Noch empfindlicher als Anilin für Salpetersäure unter den gegebenen Verhältnissen ist Brucin (Kersting), daher bei dessen Anwendung die Prüfung auch unmittelbar ohne vorgängige Concentration des fraglichen Wassers vorgenommen werden kann, wobei aber eben wegen dieser grossen Empfindlichkeit des Reagens die Reinheit der zu benutzenden conc. Schwefelsäure nach dieser Richtung hin zuvor genau festgestellt werden muss. Man verfährt zu beiden Zwecken

---

*) Man erwärmt in einem Porcellantopf 100 K.-C. reines Wasser bis zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe 2—3 Grm. mit wenig Wasser angerührte Stärke ein, fügt hierauf 2 Grm. off. verdünnte Schwefelsäure zu und lässt erkalten. Die erkaltete Mischung wird in ein Glas gegossen, mit einigen Tröpfen Petroleumäther oder Benzin versetzt und zum Gebrauche aufbewahrt. Also bereitet erhält sich das Reagens lange Zeit in tauglichem Zustande

folgendermaassen: Man giebt in einen trockenen Reagircylinder zunächst ein Körnchen Brucin, etwa von der Grösse eines Nadelkopfes, darauf nahehin 1 K.-C. von der conc. Schwefelsäure und schüttelt behutsam um — es darf bei guter Beschaffenheit der Säure keine Färbung eintreten. Man giebt nun ferner in einen andern etwas weiten Reagircylinder 1—2 K.-C. von dem fraglichen Wasser und und lässt dann, den Cylinder etwas geneigt haltend, die ungefärbt gebliebene saure Lösung aus dem ersten Cylinder langsam einfliessen. — Bei Anwesenheit von Salpetersäure in dem Wasser entsteht alsbald an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeiten eine rosafarbene Zone und bei behutsamem Schütteln färbt sich das Gemisch in gleicher Weise.

IV. Prüfung auf organische Gebilde. Man giesst in ein Becherglas 160—200 K.-C. von dem fraglichen Wasser, säuert durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure an, erwärmt bis auf 70° C. und fügt unter Umrühren mit dem Thermometer aus einer Bürette tropfenweise von einer verdünnten Lösung ($^1/_{1000}$) von übermangansaurem Kali hinzu. — Bei Abwesenheit aller organischen Materie nimmt das Wasser sofort eine röthliche Färbung an, welche besonders beim Aufsitzen des Glases auf weissem Papier leicht wahrnehmbar ist, und behält auch solche längere Zeit bei. Bei Anwesenheit organischer Materie dagegen verschwindet die röthliche Farbe mehr oder weniger schnell, in Folge stattfindender Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxydul, welches von der Schwefelsäure farblos aufgenommen wird. Je mehr daher organische Materie vorhanden, desto mehr muss von dem Reagens zugefügt werden, bevor eine dauernde Färbung eintritt. Es ist daher leicht, auf diese Weise Wasser von verschiedenem Ursprunge auf den relativen geringern oder grössern Gehalt an organischer Materie zu prüfen. — Um übrigens bei positivem Erfolge der Prüfung vor Fehlschluss sich zu bewahren, ist es erforderlich, durch specielle Vorprüfungen von der Abwesenheit solcher unorganischer Stoffe sich zu überzeugen, welche auf die Lösung des übermangansaurem Kalis eine gleiche entfärbende Wirkung ausüben, so salpetrige Säure (vgl. o.), schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul. Die drei ersteren können durch etwas längere Erwärmung des angesäuerten betreffenden Wassers, letzteres durch Eintröpfeln von etwas Chlorwasser leicht beseitigt werden.

Mineralwasser.

§ 41. Wenn das Quellwasser so reich ist an Mineralsubstanzen, dass diese merklich auf den Geschmack und den thierischen Körper einwirken, so führt es den Namen Mineralwasser, die bezüglichen Quellen heissen dann Mineralbrunnen oder Gesundbrunnen, und werden je nach den durch den Geschmack und die arzneiliche Wirkung am leichtesten erkennbaren Bestandtheilen verschieden benannt.

Die Mineralwässer, welche reich sind an freier Kohlensäure, heissen Säuerlinge *(Aquae minerales acidulae)*, sind leicht an dem Schäumen und Brausen bei dem Ausgiessen aus einem Glase in das andere erkennbar; Lackmustinktur, tropfenweise solchem Wasser zugefügt, färbt es weinroth; wird davon zu klarem Kalkwasser zugesetzt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch mehr von dem Wasser wieder verschwindet, und zwar um so schneller, je grösser der Gehalt an freier Kohlensäure.

Man kann unterscheiden:

Verschiedenheit der Mineralwässer.

a) alkalische Säuerlinge, wenn neben der freien Kohlensäure eine nicht unerhebliche Menge kohlensaures Natron vorhanden, wie z. B. zu Selters, Karlsbad, Teplitz, Ems, Fachingen. Man erkennt dies daran, dass das Wasser nach dem Aufkochen Curcumapapier bräunt, geröthetes Lackmuspapier bläut und Gypslösung weiss trübt. Bei geringem Gehalt an kohlensaurem Natron treten diese Reactionen erst ein, nachdem das Wasser bis auf die Hälfte oder noch weiter verdunstet worden ist;

b) alkalisch-erdige Säuerlinge, wenn durch die freie Kohlensäure viel kohlensaurer Kalk oder kohlensaure Magnesia in Auflösung erhalten ist. Man erkennt dies an der bedeutenden Trübung beim Zufügen von ver-

dünntem Seifenspiritus, eben so an dem bedeutenden Niederschlage beim Verdunsten des Wassers bis auf die Hälfte oder darunter. Dieser Niederschlag ist unter Brausen in concentrirtem Essig löslich, die filtrirte Lösung wird durch Oxalsäure stark getrübt und, nach dem Abfiltriren des oxalsauren Kalkes, nicht minder auch durch eine stark alkalische Lösung von phosphorsaurem Ammon;

c) eisenhaltige Säuerlinge, wenn durch den Geschmack wahrnehmbares kohlensaures Eisenoxydul, durch Vermittelung der freien Kohlensäure in Auflösung erhalten, vorhanden ist, wie zu Pyrmont, Driburg, Franzensbad, Cudowa, Langenau, Flinsberg. Ausser durch den Geschmack kann das Eisen auch noch mittelst Galläpfeltinctur erkannt werden, indem diese in solchem Wasser eine allmälig zum Vorschein kommende bläuliche Färbung veranlasst; Säuerlinge.

d) salinische Säuerlinge, wenn Glaubersalz (schwefelsaures Natron) in erheblicher Menge vorhanden ist, wie zu Karlsbad, Marienbad, Eger. Man erkennt dies daran, dass das Wasser, nachdem es durch Salpetersäure sauer gemacht worden, durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt stark getrübt wird;

e) muriatische Säuerlinge, wenn auch Kochsalz (Chlornatrium) in nicht unerheblicher Menge darin enthalten ist, wie zu Pyrmont, Kissingen, Ischl, Roisdorf, Selters. Solches Wasser erleidet nach dem Zusatze von Salpetersäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine starke käsig-flockige weisse Trübung durch Bildung von Chlorsilber, welches als unlöslich sich ausscheidet.

Mineralwässer, welche reich sind an Magnesiasalzen, so dass sich diese schon durch den diese Salze charakterisirenden bitteren Geschmack zu erkennen geben, werden Bitterwässer genannt. Es gehören unter anderen dahin die Mineralquellen zu Pillna, Saidschütz, Sedlitz. Man erkennt die Magnesia ausser durch den Geschmack noch daran, dass das Wasser, nachdem es mit kohlensaurem Ammon ausgefällt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden, durch phosphorsaures Ammon noch reichlich getrübt wird, durch Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes aus phosphorsaurem Ammon und phosphorsaurer Magnesia. Bitterwässer.

Mineralwässer, welche den unangenehmen Geruch nach faulen Eiern haben, verdanken diesen Geruch einem Gehalt an Schwefelwasserstoff und führen den Namen Schwefelwässer, wie z. B. die Mineralwässer zu Aachen, Burtscheid, Warmbrunn, Landeck. Ausser durch den Geruch sind diese Wässer noch durch die Wirkung auf Bleisalze, welche dadurch geschwärzt werden, charakterisirt. Sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff werden übrigens am besten auf die Art zur Wahrnehmung gebracht, dass man ein Liter oder darüber von dem fraglichen Wasser in eine Flasche füllt, diese dann mit einem eingeriebenen Stöpsel verschliesst und dabei einen Streifen in Bleiwasser getauchten weissen Papiers zwischen dem Stöpsel und der Mündung des Gefässes so einklemmt, dass derselbe einige Zoll innerhalb des letztern, ohne jedoch das Wasser zu berühren, herabhängt, und darin eine Zeit lang verweilen lässt. Schwefelwässer.

Mineralwässer, deren Temperatur erheblich höher, als die der Luft ist, wie z. B. die Mineralquellen zu Karlsbad (70—75° C.), Wiesbaden (70°), Landeck (29°), Gastein (47,5°), Warmbrunn (36,2°), werden Thermalwässer oder auch Thermen genannt. Thermalwässer.

Muriatische Mineralwässer.

Mineralwässer, welche Kochsalz als vorwaltenden Bestandtheil enthalten, so dass sie zur Gewinnung desselben benutzt werden können, werden muriatische oder auch Soolwässer genannt, wie z. B. zu Kösen, Oeynhausen, Halle, Schönebeck, Kreuznach. Das Seewasser, dessen Gehalt an Kochsalz durchschnittlich $2\frac{1}{2}\,\%$ beträgt, ist in dieser Beziehung einem Soolwasser gleich zu achten. Man erkennt das Kochsalz in solchen Wässern durch den Geschmack, ganz besonders aber daran, dass beim langsamen Verdunsten desselben eine Menge würfeliger Krystalle sich bilden, von denen ein einziger, in Wasser gelöst, eine Flüssigkeit liefert, worin aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd sogleich einen reichlichen käsigflockigen weissen Niederschlag (Chlorsilber), welcher in Salpetersäure unlöslich ist, veranlasst. Ausser Kochsalz enthalten die muriatischen Mineralwässer auch noch andere Chlorverbindungen, so Chlorkalium, Chlorcalcium und salzsaure Magnesia, welche nach dem Auskrystallisiren eines grossen Theils des Kochsalzes sich anhäufen, daher einen Hauptbestandtheil der sogenannten Mutterlaugensalze ausmachen, welche in Folge dessen so leicht zerfliesslich sind.

Brom- und iodhaltige Mineralwässer.

Die kochsalzhaltigen Mineralwässer enthalten gewöhnlich auch grössere oder geringere Spuren von Iodnatrium oder Bromnatrium oder von beiden zugleich, doch ist die Menge dieser Verbindungen im Verhältnisse zu der der vorhandenen Chlorverbindungen immer nur ausserordentlich klein. Muriatische Mineralquellen, deren Gehalt an Iod- und Bromverbindungen aber doch von der Art ist, dass deren Erkennung keinen erheblichen Schwierigkeiten unterliegt, denselben auch ein Antheil an den Heilwirkungen dieser Wässer zugeschrieben werden muss, werden auch speciell als brom- oder iodhaltige Mineralquellen oder als brom- und iodhaltige Soolwässer bezeichnet, so die muriatischen Wässer zu Kreuznach, Heilbronn, Friedrichshall, und besonders deren Mutterlaugen, in welchen die so leichtlöslichen und schwierig krystallisirbaren Iod- und Bromverbindungen vorzugsweise angehäuft sich finden.

Auffindung des Iods und Broms in Mineralwässern.

Um das Iod zu erkennen, ist es fast immer nothwendig, eine erhebliche Menge des fraglichen Wassers, 10—20 Pfund und darüber, in Untersuchung zu nehmen. Wenn Mutterlauge zu Gebote steht, bedarf man natürlicherweise viel weniger. Man macht das Wasser durch einen angemessenen Zusatz von kohlensaurem Natron alkalisch, wenn es nicht etwa schon an und für sich zu den alkalischen gehört, lässt es bis auf den vierten Theil verdunsten und filtrirt. Man lässt das Filtrat abermals verdunsten, und zwar so weit, dass verhältnissmässig nur noch wenig Flüssigkeit übrig bleibt, giesst diese von dem auskrystallisirten Salz ab, lässt das Abgegossene vollständig eintrocknen und zieht diesen Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. aus, wodurch alles vorhandene Iod- und Bromnatrium, das Chlornatrium aber und die übrigen Salze nur zum geringsten Theile gelöst werden. Der weingeistige Auszug wird abermals eingetrocknet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, mit etwas dünnem Stärkekleister vermischt und nun unter Umschütteln Chlorwasser tropfenweis zugefügt. — Bei Gegenwart von Iodnatrium entsteht, je nach der Menge, eine röthliche, violette oder blaue Färbung. Oder, die Lösung des nach Verdunsten des Weingeistes übriggebliebenen Salzes in wenig Wasser wird nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, geschüttelt, dann dem Volum noch gleichviel Chloroform zugefügt, abermals tüchtig geschüttelt, die Mischung mit etwas Wasser verdünnt und hierdrauf das Ganze sich klären gelassen. War Iod gegenwärtig, so ist es an das Chloroform übergegangen, welches nun dadurch, je nach der Menge, eine mehr oder weniger schöne carminrothe Farbe angenommen hat. Mittelst eines kleinen Scheidetrichters kann es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. — Um Brom zu erkennen, wird die vom iodhaltigen Chloroform abgeschiedene saure Flüssigkeit in einem anderen Probircylinder mit etwas Chlorkalklösung versetzt, zu der Mischung abermals Chloroform zugefügt, das Ganze wohl umgeschüttelt und hierauf wieder klären gelassen. War Brom gegenwärtig, so ist es, nachdem

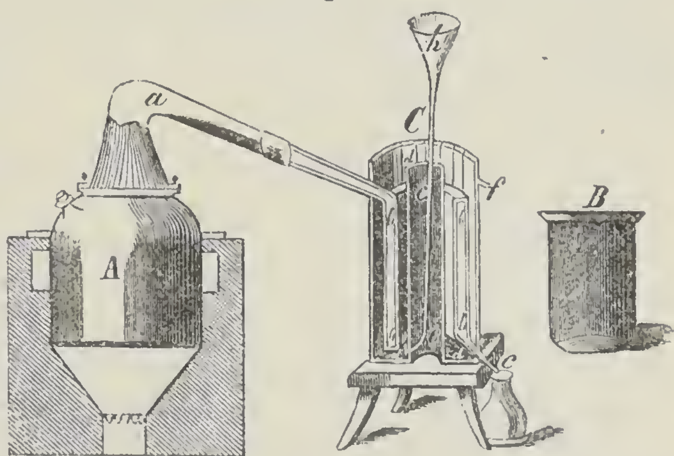
es durch das aus dem Chlorkalk entwickelte Chlor frei gemacht, nun ebenfalls vom Chloroform aufgenommen worden. Dieses erscheint nun hierdurch mehr oder weniger gelb gefärbt. — Man kann auch um gleichzeitig Iod und Brom zu erkennen nach Phipson's Angabe verfahren: man füllt einen weiten und hohen Reagircylinder zu $^2/_3$ mit dem fraglichen Wasser, entweder unmittelbar oder nach vorgängiger Concentration, voll, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und giebt ein wenig Schwefelkohlenstoff hinzu. Hierauf tröpfelt man etwas von einer klaren Chlorkalklösung ein, verschliesst den Cylinder mit dem Daum und schwenkt um. Bei Vorhandensein von Iod nimmt der Schwefelkohlenstoff eine purpurviolette Färbung an, welche bei weiterem Zutröpfeln der Chlorkalklösung allmälig schwächer wird, schliesslich ganz verschwindet und bei Gegenwart von Brom in das Orangegelbe übergeht. — In Betreff ausführlicherer qualitativer und quantitativer Untersuchung natürlicher Wässer vgl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse. 6. Ausg. 2. Bd., 2. Lieferung.

§ 42. Die Darstellung chemisch reinen Wassers geschieht durch Destillation, daher die Ausdrücke destillirtes Wasser und reines Wasser gewöhnlich gleichbedeutend sind.

Die Destillation ist überhaupt eine sehr häufig angewandte chemische Operation und hat gewöhnlich zum Zwecke, verflüchtigbare Stoffe von nicht verflüchtigbaren oder minder verflüchtigbaren zu scheiden. Der dazu dienende Apparat besteht aus drei Haupttheilen, nämlich aus dem Siedegefässe, worin die Substanz, deren verflüchtigbare Gemengtheile abgesondert werden sollen, erhitzt wird; aus der Kühlvorrichtung, worin die Dämpfe durch Abkühlung von aussen verdichtet werden, und aus dem Recipienten, worin die hierdurch enstandene tropfbare Flüssigkeit sich ansammelt. Einen Destillirapparat für Wasser stellt Fig. 44 dar. *A* ist das aus Kupfer gefertigte Siedegefäss, die Blase mit einem Aufsatz, Helm, aus reinem Zinn, versehen, und durch dessen Schnabel *a* mit dem Kühlapparat *C*, Kühlfass, verbunden. Der letztere enthält im Innern einen doppelt geschlossenen Cylinder *bbbb*, ebenfalls aus Zinn, in den die Dämpfe oben eintreten und als Flüssigkeit bei *c* in den Recipienten ausfliessen. Dieser Cylinder steht in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe aus Kupfer oder Holz *ddd*, welches selbst wieder aus zwei Cylindern besteht, die durch den Boden verbunden sind. In dem innersten, oben und unten offenen Cylinder *ee* ist ein Rohr mit Trichter *h* angebracht, in welches gewöhnliches kaltes Brunnenwasser einfliesst, in dem Kühlfass beim Aufsteigen den heissen Cylinder *bbbb* abkühlt, sich dabei erwärmt und warm bei *f* ausfliesst.

Destillation des Wassers.

Fig. 44.




Beim Destilliren verflüchtigen sich mit dem ersten Antheile des Wassers auch Luft, Kohlensäure und andere zufällige sehr flüchtige Gemengtheile (kohlensaures Ammon) desselben; das erste Zehntel oder Achtel des destillirten Wassers ist daher unrein und wird weggethan, die darauf folgenden $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ sind am reinsten und werden daher besonders gesammelt, während später leicht fremde Theile aus der Blase mechanisch

herübergerissen werden können. Der in der Blase bleibende Destillationsrückstand enthält alle festen nichtflüchtigen Theile, welche im Wasser gelöst waren, und wird hinweggethan.

Eigenschaften eines reinen Wassers.

Das also gewonnene reine Wasser zeigt nun als Beweis seiner Reinheit nachstehendes Verhalten: Es ist farb-, geschmack- und geruchlos, lässt Veilchensaft unverändert, hinterlässt beim Verdunsten in einem blanken Silber- oder Platinschälchen nicht die geringste Spur eines Rückstandes, wird durch Zusatz von Kalkwasser, alkalischer Quecksilberchloridlösung (Bohlig's Reagens, vgl. § 440), aufgelöstem Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt, und nimmt, nachdem es durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und auf etwa 70° C. erwärmt worden, durch Zusatz von wenig einer Lösung von übermangansaurem Kali (1 Grm. Salz auf 1 Liter Wasser) eine röthliche Farbe an und behält solche längere Zeit bei. Enthält aber das Wasser organische Materie aufgelöst, so verschwindet die röthliche Farbe bald, in Folge der Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxydul, welches mit der Schwefelsäure eine farblose Verbindung eingeht. Je mehr daher von dem genannten Reagens zugesetzt werden muss, um die Färbung endlich dauernd zu machen, desto reicher ist das Wasser an organischer Materie (die Abwesenheit anderweitiger desoxydirender Agentien, so salpetrige und schwefelige Säure) vorausgesetzt. — Werden etwa 300 Grm. von dem Wasser in einem Becherglase durch einige Tropfen reiner Salzsäure angesäuert, das Gefäss mit weissem Fliesspapier bedeckt, der Inhalt bis auf den vierten Theil oder darüber verdunsten gelassen und der Rückstand dann mit einem gleichen Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers vermischt, so darf keinerlei Trübung eintreten, ebenso auch nicht bei nachträglichem Zumischen von Salmiakgeist.

Eine im ersten Falle eintretende geringe bräunliche Trübung könnte von einem geringen Zinngehalt herrühren, von der bei der Destillation benutzten Kühlvorrichtung abstammend, wenn dabei nicht besonders Sorge getragen worden, die ersten Antheile des abgeflossenen Destillats hinweg zu thun.

Medicinische Wässer.

Wenn bei der im Vorhergehenden beschriebenen Operation mit dem Wasser noch irgend welche riechende Pflanzentheile, z. B. Rosenblätter, Zimmtrinde u. d. m. in die Blase gethan werden, so wird zugleich mit dem Wasser der riechende Stoff verflüchtigt, bleibt in dem verdichteten Wasser gelöst und ertheilt demselben seinen Geruch und Geschmack. Solche riechende Wässer werden medicinische destillirte Wässer genannt, z. B. Rosenwasser, Zimmtwasser, Fenchelwasser u. s. w.; hat man verhältnissmässig viel von den riechenden Pflanzentheilen zugesetzt, so kann es wohl sein, dass mehr von dem riechenden Stoffe überdestillirt ist, als das gleichzeitig überdestillirte Wasser auflösen kann. In solchem Falle schwimmt dieser Ueberschuss in Gestalt einer öligen Flüssigkeit auf der Oberfläche des Wassers oder lagert sich in gleicher Gestalt am Boden ab, je nachdem derselbe specifisch leichter oder schwerer ist, als Wasser. Wegen dieser öligen Beschaffenheit werden diese riechenden Pflanzenstoffe Oel, und zwar flüchtige oder ätherische Oele oder auch Essenzen genannt, also ätherisches Rosenöl, Zimmtöl u. s. w. (vergl. § 129). — Wenn eine Abscheidung von Riechstoff nicht wahrgenommen wird, weil der Gehalt des betreffenden Pflanzenkörpers sehr gering ist, das wässerige Destillat somit als damit mehr oder weniger ungesättigt betrachtet werden muss, so kann es verstärkt werden, indem man es einer wiederholten Destillation mit einer neuen Portion des Pflanzenstoffs unterwirft. Man nannte eine solche Operation früher Cohobation und ein also verstärktes Wasser *Aqua cohobata*.

Destillation und Rectification des Weingeistes.

§ 43. Der oben beschriebene Destillirapparat kann auch benutzt werden, um aus wasserreichem Weingeiste wasserärmeren zu bereiten. Zu solchem Zwecke benutzt man den aus Kupfer oder Zinn gefertigten Cylinder *B* (S. 67, Fig. 44), welchen man, bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ mit dem Weingeiste gefüllt, in die Destillirblase aufhängt, so dass dessen Rand auf dem Messingrande der Blase, und zwar in einer Vertiefung desselben, aufliegt. Zwischen beide Messingränder der Blase und des Helms wird, um einen möglichst dichten Verschluss zu bewirken, ein Kranz von Filz oder Pappe gelegt und mittelst der Schrauben die Ränder zusammengepresst. Die Blase selbst wird mit Wasser bis zu $^1/_3$ der Höhe gefüllt, der seitliche Tubus *h* derselben geöffnet, und durch untergelegtes Feuer der Inhalt erwärmt. Der Weingeist im Cylinder trennt sich nun in zwei Theile, einen wasserärmeren, leichter verflüchtigbaren, welcher überdestillirt, und in Wasser, welches in dem Cylinder zurückbleibt. Indem man von Zeit zu Zeit die Stärke, d. h. den Weingeistgehalt des Destillats mittelst eines Aräometers prüft, ist es auch möglich, das Destillat selbst in verschiedene stärkere und schwächere Antheile zu trennen (fractionirte Destillation). Man nennt eine solche Reinigungsweise des Weingeistes und ebenso anderer ähnlicher Flüssigkeiten Rectification, daher die Bezeichnung rectificirter Weingeist, rectificirter Aether u. s. w. Wird eine vollkommnere Entwässerung des Weingeistes beabsichtigt, so kann diese weder auf diesem einfachen Wege, noch auch mittelst einer wiederholten Rectification erzielt werden, weil Weingeist, welcher bis zu einem gewissen Grade, 15 bis 20% Wassergehalt, entwässert ist, beim Erwärmen nur als ein Ganzes sich verflüchtet. Man muss eine chemische Kraft zu Hilfe nehmen. Man fügt dem Weingeiste in dem Cylinder gepulvertes Chlorcalcium zu, befördert durch Umrühren die Auflösung und unterwirft dies der Destillation. Das Chlorcalcium entzieht dem Weingeiste das Wasser, sich damit zu krystallwasserhaltigem Chlorcalcium vereinigend, und hält es bei einer Temperatur zurück, bei welcher der Weingeist in Dämpfe sich verwandelt.

Verschiedene Arten von Destillirgeräthen.

Bei Destillationen und Rectificationen in kleinerem Maassstabe, ganz besonders aber in Fällen, wo die Anwendung metallener Geräthe nicht zulässig ist, wie z. B. bei Destillation und Rectification von Säuren, gebraucht man gläserne Geräthschaften, welche, je nach der Form, Kolben (vgl. S. 70, Fig. 46) oder Retorten (vgl. § 156, Fig. 98) genannt werden. Die Erwärmung geschieht entweder im Sand- oder Chlorcalciumbade (eine mehr oder weniger concentrirte Auflösung von rohem Chlorcalcium), oder bei Flüssigkeiten von sehr niedrigem Siedpuncte, z. B. Chloroform, im Wasserbade. Die Kühlvorrichtung kann je nach der Form des Destillirapparates und je nach grösserer oder geringerer Flüchtigkeit des Destillationsproductes sehr verschiedenartig sein. Fig. 45 stellt in kleinem Maassstabe eine sogenannte Liebig'sche, Fig. 46 eine Mitscherlich'sche Kühl-Vorrichtung dar. — Macht der hohe Siede- oder Verflüchtigungspunct der zu erhitzenden Substanz eine sehr hohe Erhitzung nothwendig, so wird die Destillation über freiem Feuer in Retorten aus Porcellan oder Gusseisen (Destillation des Quecksilbers) oder aus liegenden eisernen Cylindern (Destillation der Salpetersäure und Salzsäure im Grossen) vorgenommen. Die Destillation des Zinks geschieht aus feuerfesten Thontiegeln, welche am Boden durchbohrt sind, um eine Thonröhre durchzustecken, durch welche die Zinkdämpfe entweichen und sich unterhalb des Rostes zu flüssigem Zink verdichten, das in ein untergesetztes Gefäss abfliesst (§ 312).

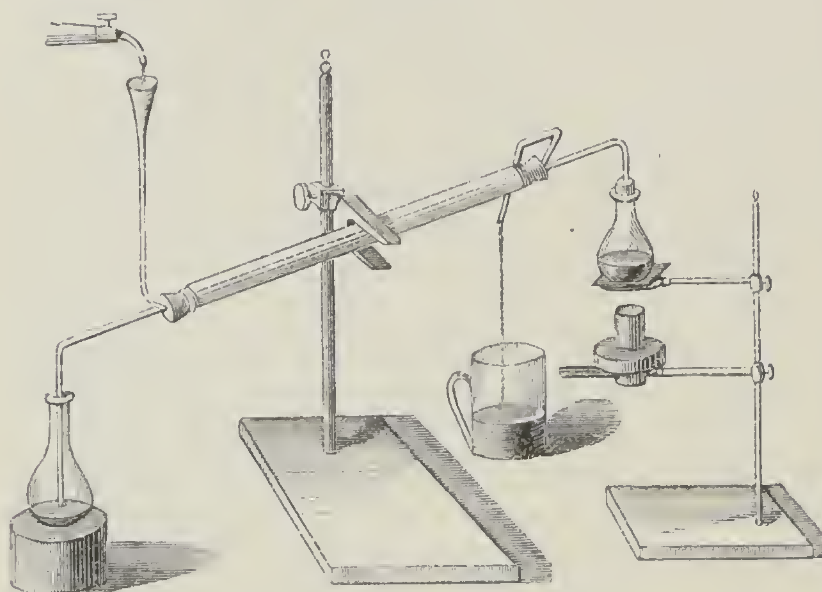
Trockene Destillation.

Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material entweder ursprünglich flüssig ist, oder doch bei der Erhitzung zunächst flüssig wird, oder sowohl vor als auch bei der Erhitzung fest ist, unterscheidet man

die nasse und die trockene Destillation. Von letzterer Art ist z. B. die Destillation von rauchender Schwefelsäure aus calcinirtem Eisenvitriol, von stärkster Essigsäure aus Grünspahn oder aus einem Gemeng aus essigsaurem Natron und saurem schwefelsauren Kali, die Destillation des Holzes, der Knochen u. s. w.

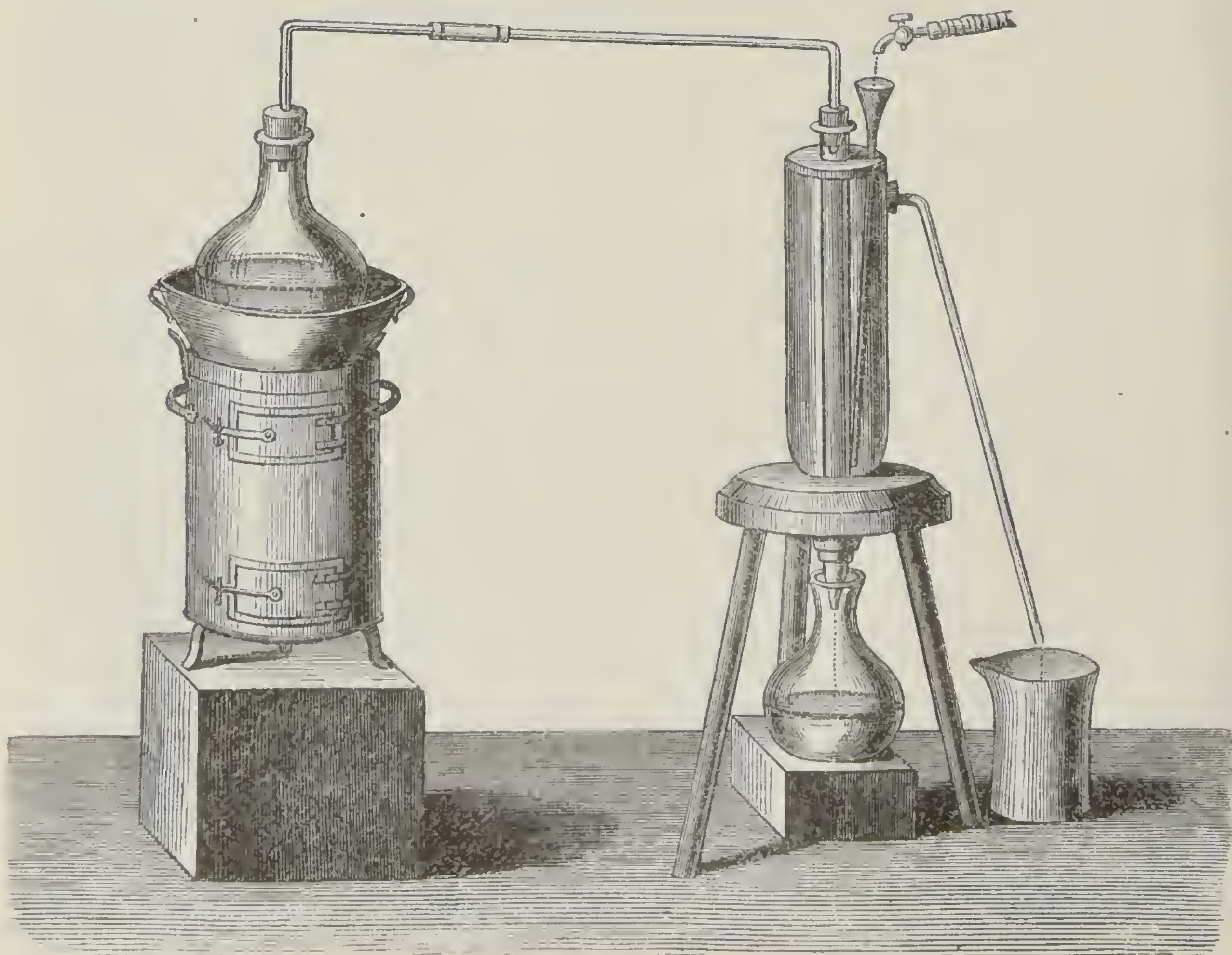
Verschiedene Arten von Kühlvorrichtungen.

Fig. 45.



Nicht immer ist das Destillat ein Educt, d. h. in dem der Destillation unterworfenen Material bereits fertig gebildet enthalten; in vielen Fällen ist es auch Product, entstanden entweder aus der zersetzenden Einwirkung der Wärme auf das der Destillation unterworfene Material (die Destillationsproducte des Holzes, des ameisensauren Ammons), oder aus einer chemischen Wechselwirkung zwischen den verschiedenartigen Gemengtheilen des Materials (die Salzsäure, der Aether). —

Fig. 46.



Wenn das bei der Erhitzung eines oder mehrerer Körper in einem Destillationsapparate gewonnene flüchtige Product in starrer Form im obern Theile des Apparats oder in dem Recipienten sich verdichtet, so nennt man es Sublimat, die Operation selbst Sublimation und die Ausführung Sublimiren. Dies findet z. B. statt bei der Bereitung des Salmiaks, der Chlorquecksilberverbindungen, der Benzoësäure, Pyrogallussäure u. s. w. Sublimation.

§ 44. Das Wasser ist übrigens nicht blos als Auflösungsmittel der Vermittler vieler chemischer Vorgänge auf nassem Wege (concentrirteste Salpetersäure ist ohne Wirkung auf Silber; diese tritt aber beim Zusatze von Wasser sogleich ein, weil damit nun ein Mittel gegeben ist, das Product der Einwirkung, salpetersaures Silberoxyd, aufzunehmen; — ebenso verhält es sich mit concentrirter Salpetersäure und kohlensaurem Baryt, bei der Gewinnung von ätherischem Oel und Blausäure aus den bittern Mandeln, und in noch vielen anderen Fällen), sondern seine Wirksamkeit besteht auch häufig darin, dass ein Theil desselben dabei als Wasser vernichtet wird, indem es entweder als Wasser- und Sauerstoff in die Zusammensetzung des einen oder des andern der neuen Körper eingeht, und dadurch deren Entstehung wesentlich mitbedingt (so beim Zuckerbildungsprocesse aus Stärke, bei ber Weingährung des Rohrzuckers, bei der Weingeistbildung durch Zerlegung gewisser Aetherarten durch Kali) oder den zur Bildung des einen oder des andern nöthigen Sauerstoff oder Wasserstoff hergiebt, während der nicht aufgenommene Bestandtheil frei wird (so bei der Entstehung schwefelsaurer Metalloxyde beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure und Wasser auf Eisen, Zink; ferner bei der Entstehung von Chlorwasserstoff, wenn Chlorwasser der Einwirkung des Lichts ausgesetzt ist; bei der Assimilation von Kohlensäure seitens der Pflanzen, wenn diese in einem kohlensäure- und wasserhaltigen Medium unter dem Einflusse des Lichts vegetiren). Oder endlich es geht der eine Bestandtheil des Wassers in das eine, der zweite in das andere neue Product ein, und beide bedingen so die Entstehung beider Producte (bei der Verwandlung des Harnstoffes in kohlensaures, des Oxamids in oxalsaures, der Blausäure in ameisensaures Ammoniumoxyd, ferner bei den Vorgängen, welche die Entstehung von Chlor- und Cyanwasserstoffsäure und anderer ähnlicher Verbindungen zu Endzwecken haben, wobei nicht selten auch die verschiedene Quantität vorhandenen Wassers von Einfluss auf die Art des Products ist. So löst z. B. concentrirte Schwefelsäure gelbes Blutlaugensalz ohne Veränderung auf, während Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, damit die Entstehung von Kohlenoxydgas, mit gleichviel Wasser die Entstehung von Ameisensäure, mit doppelt soviel Wasser die Entstehung von Blausäure hervorruft).

Die chemische Wirksamkeit des Wassers vermittelt viele chemische Vorgänge.

Gleichwie aber, wie eben erwähnt, das Wasser unter dem Einflusse chemischer Kräfte sehr leicht in seine Elemente zerlegt wird, welche, in andere Substanzen übergehend, eine Umwandelung dieser letzteren und somit die Entstehung neuer Körper veranlassen, ebenso wird auch andererseits unter demselben Einflusse häufig die Bildung neuer Körper dadurch hervorgerufen, dass Wasserstoff und Sauerstoff in dem gegenseitigen Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, aus Verbindungen aus und zu Wasser zusammentreten (bei der Aufeinanderwirkung von sogenannten Wasserstoffsäuren und basischen Oxyden, bei der Bildung von Blausäure aus ameisensaurem, von Stickoxydulgas aus salpetersaurem Ammoniumoxyd und bei unzähligen anderen chemischen Metamorphosen).

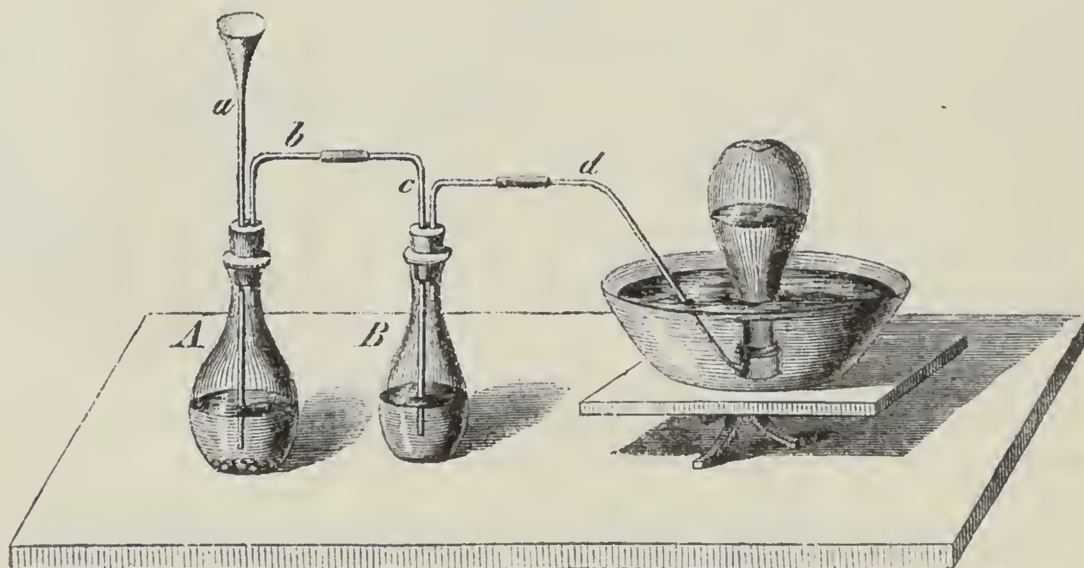
Bildung von Wasser bei chemischen Vorgängen.

## Vom Wasserstoff.

Gewinnung von Wasserstoff.

§ 45. Wasserstoff, 1766 von Cavendish als eigenthümliche Gasart (brennbare Luft) erkannt, wird in isolirter Form durch Zerlegung von Wasser, dessen Sauerstoff auf einen anderen Körper übertragen wird, gewonnen. Die Materialien, welche gewöhnlich zur Ausführung solcher Zerlegung angewandt werden, sind concentrirte Schwefelsäure, welche mit der 5- bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wird, und Zink. An die Stelle des letzteren könnte auch Eisen benutzt werden, aber das Zink, welches bei weitem weniger fremde Einmengungen enthält, als Eisen, giebt nicht allein ein reineres, sondern auch innerhalb derselben Zeit eine weit grössere Menge Wasserstoffgas. Man bringt eine beliebige Menge Zinkstückchen in die Flasche *A* (Fig. 47) und verschliesst dann dieselbe mit

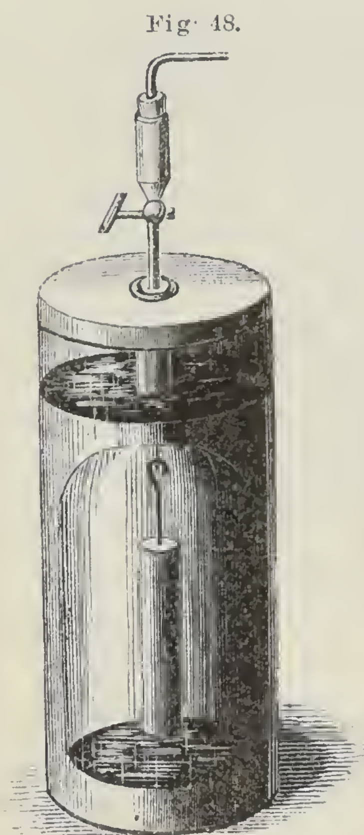
Fig. 47.




einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel. In der einen Oeffnung ist eine lange Trichterröhre *a*, in der zweiten das Gasableitungsrohr *b* eingepasst, welches mit einem zweiten, in die etwas alkalische Flüssigkeit enthaltende Flasche ausmündenden, Rohre *c* luftdicht verbunden ist. Durch die Trichterröhre wird Schwefelsäure, welche mit 5—6 Theilen Wasser verdünnt ist, auf das Zink gegossen, und zwar so, dass die Flüssigkeit das Ausflussende der Trichterröhre überragt. Alsbald beginnt auf Kosten des Zinks, der Säure und des Wassers die Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welches in dem überschüssigen Wasser gelöst bleibt, und gasförmiger Wasserstoff wird entwickelt (nämlich $Zn + HOSO^3 + Aq. = Zn\ OSO^3 + Aq. + H$), geht in das Waschgefäss *B* über, entweicht dann aus diesem durch das dritte Rohr *d* und wird in der pneumatischen Wanne in mit Wasser gefüllte Gefässe aufgefangen. Ist es darum zu thun, möglichst reines Wasserstoffgas zu haben, so bedient man sich als Waschflüssigkeit am besten einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxd, welche durch Ammoniak alkalisch gemacht worden, wodurch alle aus dem Zink herrührenden etwaigen Verunreinigungen des durchströmenden Gases zurückgehalten werden. Das Gas wird übrigens erst dann aufgefangen, nachdem die Gasentwickelung bereits eine Zeitlang gewährt hat, um sicher zu sein, dass die atmosphärische Luft möglichst entfernt ist. — Auf 30 Grm. auf-

gelöst werdenden Zinks wird sehr nahe 1 Grm. oder nahehin 11 Liter Wasserstoffgas entwickelt.

Fig. 48.



Ist man in dem Falle, öfters mit Wasserstoffgas zu operiren, wie z. B. bei analytischen chemischen Arbeiten, wobei viel oder ein eine längere Zeit anhaltender Strom von Wasserstoffgas erfordert wird, so wendet man am bequemsten einen nach dem Principe der Platinzündmaschinen construirten Apparat (Fig. 48) an, aus dem man nach Belieben Wasserstoffgas ausströmen lassen kann und in welchem das verbrauchte Gas sehr bald sich wieder erneuert.

Wasserstoffgasreservoir.

Der Cylinder *A* wird bis zu $\frac{2}{3}$ mit einem Gemisch aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Th. Wasser gefüllt, und die an dem Deckel befestigte Glocke *B*, in deren Innerem an einem Kupferdraht ein Zinkkloben hängt, bei geöffnetem Hahne eingesetzt. Sobald die Flüssigkeit ausserhalb und innerhalb der Glocke gleich hoch ist, wird der Hahn geschlossen. Sobald die Glocke mit Gas angefüllt ist, lässt man es durch Oeffnen des Hahnes entweichen, um alle zurückgebliebene atmosphärische Luft fortzuschaffen, und schliesst dann wieder zu. An das Ende des Hahnes kann man nach Belieben mittelst eines durchbohrten Kautschuckstöpsels jedwedes Fortleitungsrohr befestigen, um das Wasserstoffgas, welches beim Oeffnen des Hahnes entweicht, zu benutzen. Bedarf man trockenen Wasserstoffgases, so lässt man es zunächst durch ein weites Rohr gehen, welches lose mit bohnengrossen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist, und will man sicher sein, dass das Wasserstoffgas vollkommen frei sei von jeder Spur von Schwefel- und Arsenwasserstoffgas, von etwaigem Gehalt des Zinks an Schwefel und Arsen herrührend, so schiebt man in den vorderen Theil der Chlorcalciumröhre etwas Baumwolle ein, welche mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid getränkt ist, wodurch die genannten fremden Gase vollständig absorbirt werden.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

§ 46. Der Wasserstoff ist im isolirten Zustande ein farbloses Gas, auch, wenn rein, geruch- und geschmacklos, an und für sich nicht giftig, schwierig verflüssigbar, dessen Lichtbrechungsvermögen = 0,470 oder bei gleicher Dichte mit der Luft = 6,8; das specifische Gewicht = 0,0693 (Luft = 1). Wasserstoffgas ist folglich 14 ½ mal leichter als die Luft, etwas über 11000 mal leichter als Wasser.

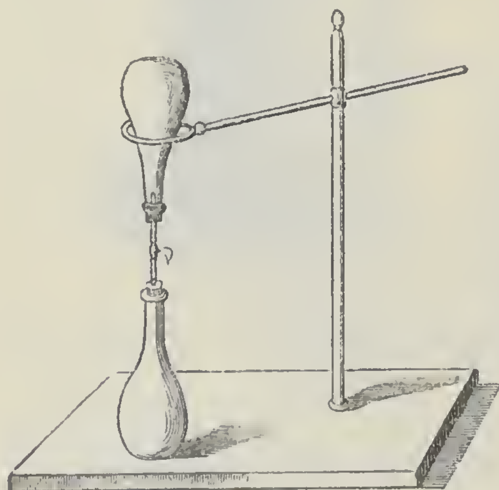
| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Rheinl. Kub.-Zoll | wiegt bei $0^0$ und $766^{mm}$ | Barometerstand | 0,02634 pr. Gr. |
| 1 „ Kub.-Fuss | „ „ „ „ „ | „ | 45.5 „ „ |
| 1000 KC. = 1 Liter | wiegen „ „ | „ | 0,0896 Grm.*) |

*) A. W. Hofmann hat vorgeschlagen, dieses Gewicht als Einheit bei Angabe des Gewichts eines Liter (1000 K.-C.) aller übrigen gasförmigen Stoffe (einfache und zusammengesetzte) bei $0^0$ C. und $0{,}76^m$ Barometerstand zu nehmen und mit dem Namen Krith (vom griechischen Worte κριθή abgeleitet, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bedeutet) zu bezeichnen. Ist somit das Gewicht von 1000 K.-C. Wasserstoffgas unter den angegebenen Verhältnissen = 1 Krith, so ist das Gewicht des gleichen Volums Sauerstoffgases unter gleichen Verhältnissen = 16 Krithen (denn $\frac{1,4336}{0,0896}$ [vgl. S. 12] = 16), und das Gewicht gleichen Volums Wasserdampfs, auf gleiche Temperatur- und Druckverhältnisse berechnet, = 9 Krithen (denn $\frac{0,8064}{0,0896}$ [vgl. S. 36] = 9).

Das Wasserstoffgas wird vom Wasser nur in sehr geringer Menge absorbirt, sehr reichlich aber vom metallischen Palladium (Graham), womit Wasserstoff gleichsam eine Legirung bildet, worin das Wasserstoffgas zu einem starren Körper verdichtet ist. Obwohl auf der Oberfläche der Erde in Folge mannigfaltiger vor sich gehender chemischer Processe fortdauernd Wasserstoffgas entwickelt wird und in die Luft übergeht, so darf man doch nicht glauben, dass in den oberen Schichten derselben Anhäufungen von diesem Gase stattfinden und, durch elektrische Entladungen entzündet, zu Feuermeteoren Veranlassung geben könnten, wie in früheren Zeiten wohl hin und wieder ausgesprochen worden ist. Der Möglichkeit solcher Anhäufung steht eine die luftförmigen Körper auszeichnende besondere Eigenthümlichkeit entgegen, welche man Diffusion, Diffusibilität nennt, und die darin besteht, dass den Gasen, entgegen den tropfbaren Flüssigkeiten, das Bestreben inwohnt, sich in einander auszubreiten und sich allmälig gleichförmig zu vermischen, wie zuerst von J. Dalton (ausgezeichnet durch zahlreiche für Theorie und Praxis sehr wichtige physikalische und chemische Arbeiten, war geboren 1766 zu Eaglesfield bei Cockermouth in Cumberland und starb 1844) erkannt und nachgewiesen worden ist. Wenn z. B. ein Gefäss, worin Wasserstoffgas enthalten, über ein anderes Gefäss, welches mit Kohlensäuregas, dessen specifisches Gewicht 22 mal grösser, gefüllt ist, gestellt wird, und beide Gefässe durch eine enge Röhre mit einander in Verbindung gesetzt werden (Fig. 49), so tritt alsbald ein theilweiser Austausch des Inhalts ein, und es steigt, der Wirkung der Schwere entgegen, das schwere Gas auf, während das leichte sich niedersenkt, bis sie sich nach wenigen Stunden vollständig gemischt haben und das Verhältniss beider Gase in dem obern und untern Gefässe dasselbe ist, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Verbindungsröhre hinwegnimmt, die Gefässe mit der Oeffnung in Quecksilber senkt und etwas Kalihydrat hineinsteigen lässt, durch welches die Kohlensäure allmälig absorbirt wird.

Was man unter Diffusion versteht.

Fig. 49.



Was der Anhäufung von Wasserstoffgas in der Luft entgegenwirkt.

Dass aber nichts desto weniger die atmosphärische Luft in ihrer Gesammtheit kaum wahrnehmbare Spuren von Wasserstoffgas enthält, rührt daher, dass unter dem Einflusse des fortdauernd thätigen langsamen Oxydationsprocesses, welcher in § 11 als Verwesung bezeichnet wurde, auch dieser Wasserstoff eine Oxydation zu Wasser erleidet, so dass demnach eine Anhäufung desselben nicht stattfinden kann.

Das Wasserstoffgas ist brennbar, daher auch dessen ältere Benennung brennbare Luft, welche von Lavoisier in Hydrogen (Wasserzeuger) umgeändert wurde, weil die Brennbarkeit wohl noch vielen anderen luftförmigen Körpern, keinem aber ausser diesem die Eigenschaft zukommt, in Verbindung mit Sauerstoff Wasser allein zu bilden. Die Verbrennung (Entzündung) des Wasserstoffgases kann durch Berührung mit einem bereits entzündeten Körper, durch den elektrischen Funken (wie z. B. bei der elektrischen Zündmaschine, der elektrischen Pistole, dem Volta'schen

Eudiometer) und durch poröses metallisches Platin (z. B. bei der Döbereiner'schen Zündmaschine) eingeleitet werden. Der Wasserstoff verzehrt unter allen brennbaren Körpern bei seiner Verbrennung, d. h. bei seiner Verwandlung in Wasser, die grösste Menge Sauerstoff, nämlich sein achtfaches Gewicht, entwickelt daher auch hierbei die grösste Wärmemenge, nämlich 1 Pfund Wasserstoff so viel, als zum Schmelzen von 415 Pfund Eis von $0^0$ erforderlich, also $315 \times 75 = 23625$ Wärmeeinheiten (Despretz), oder bei Zugrundlegung der Person'schen Zahl (vgl. S. 13), $315 \times 80 = 25200$. In einem Strome entzündeten Knallgases (mit welchem Namen gewöhnlich ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2 Volumtheilen des ersteren auf 1 Volumtheil des letzteren, was genau den Gewichtsverhältnissen von 1 : 8 entspricht, bezeichnet wird) schmelzen daher viele Körper, welche durch gewöhnliches Feuer nicht geschmolzen werden können, z. B. Platin, Thonerde, Kieselsäure. Die durch verbrennendes Knallgas erzeugte Flamme leuchtet nur wenig, da kein starrer Körper in derselben enthalten ist (vergl. S. 14), hält man aber mittelst einer Pincette mit Platinspitzen einen Cylinder von gebranntem Kalk oder auch Kreide hinein, so wird derselbe glühend und leuchtet nun mit einem Glanze, den das Auge kaum zu ertragen vermag (Drummond'sches Licht). Knallgas und Knallgasgebläse.

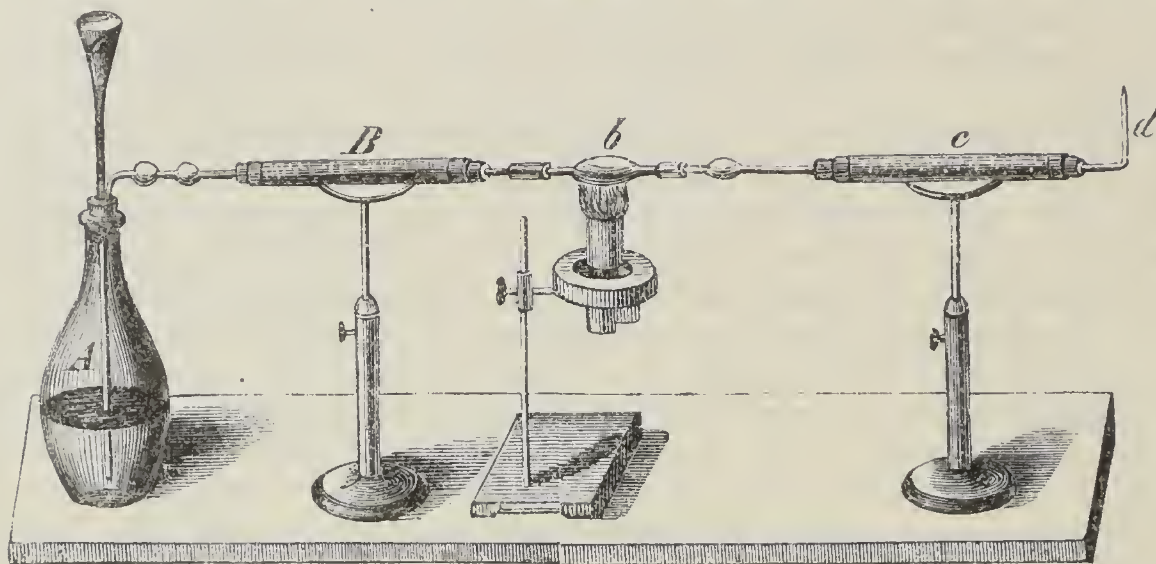
Bei Ausführung des soeben angedeuteten Versuches darf übrigens das Knallgas nicht bereits fertig gemischt aus gemeinschaftlichem Reservoir ausströmen, was zu einer furchtbaren Explosion (daher der Name Knallgas) Veranlassung geben würde, sondern die einzelnen Gase sind in zwei besonderen Behältern enthalten, strömen getrennt aus und mischen sich erst kurz vor der Verbrennung innerhalb eines sogenannten Daniel'schen Doppelhahnes. Geht die Ausströmung des Wasserstoffgases unter hohem Drucke, so von 10 Atmosphären, vor sich, so erscheint dessen Flamme, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen, wie schon erwähnt, kaum sichtbar ist, sehr stark leuchtend (Frankland).

Das Wasserstoffgas ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel für viele Metallverbindungen und wird zu solchem Zwecke bei analytischen chemischen Untersuchungen häufig angewandt, so um die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers zu desoxydiren behufs der quantitativen Bestimmung dieser Metalle; um kleine Spuren von Cadmium im Zink zu erkennen, indem man über das bis zum Glühen erhitzte Zinkoxyd Wasserstoffgas strömen lässt, wodurch in dem Zinkoxyd etwa enthaltenes Cadmiumoxyd zu metallischem Cadmium reducirt wird, welches dann sich verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Apparats niederschlägt, während das Zinkoxyd unter solchen Verhältnissen keine Reduction erleidet; ferner, um aus Chlorsilber das Silber, aus Schwefelantimon das Antimon, aus Schwefelarsen das Arsen abzuscheiden, und in noch vielen anderen Fällen. Man bedient sich zu solchen Zwecken einer Vorrichtung, welche der in der unten stehenden Fig. 50 dargestellten ähnlich ist. Reductionen durch Wasserstoffgas.

In der Flasche A wird mittelst Zink, welches bei solcher Verwendung zu analytischen Arbeiten frei von Arsen, Antimon und Phosphor sein muss (vgl. § 324, oder es muss das erzeugte Gas vor den Austrocknen durch Hindurchleiten durch eine verdünnte ammoniacalische Kupfervitriollösung gewaschen werden), und verdünnter reiner Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, welches beim Durchströmen durch die mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre *B* seine Feuchtigkeit absetzt. In der ausgeweiteten Röhre *b*, an deren Stelle auch eine einfache Kugelröhre, in manchen Fällen sogar ein einfaches Glasrohr benutzt werden kann, ist die zu reducirende Verbindung enthalten; nachdem das Hindurchströmen des Wasserstoffgases einige Minuten angedauert hat und hierdurch alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wird sie durch eine untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen erhitzt. Das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr *c* dient zur Aufnahme des gebildeten Wassers, wenn die zu redu-

cirende Verbindung ein Oxyd ist und auch die Menge des Wassers dem Gewichte nach bestimmt werden soll. In anderen Fällen bleibt dieses Rohr weg und die Kugelröhre geht unmittelbar in eine längere Röhre aus.

Fig. 50.




Solche reducirende Wirkung übt der freie Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus, wohl aber vielfach nascirender Wasserstoff. Giebt man. z. B.. zu einem Wasserstoffgas entwickelnden Gemische aus verdünnter Schwefelsäure und Zink etwas Salpetersäure, so nimmt die Gasentwickelung ab. die Salpetersäure wird desoxydirt und deren Radical, der Stickstoff, in Ammoniak übergeführt, welches dann in der Form von schwefelsaurem Ammon in der Flüssigkeit nachweisbar ist. Auch die Ueberführung des Nitrophenyls in Anilin, bei der Prüfung des Bittermandelöls (vgl. § 197), beruht auf gleicher Wirksamkeit des noscirenden Wasserstoffs.

---

## Von den Verbindungsverhältnissen der chemischen Elemente und deren Ausdrucksweise

In chemischen Verbindungen ist der Wasserstoff stets in der geringsten Menge enthalten.

§ 47. In allen Verbindungen, welche der Wasserstoff mit anderen Körpern eingeht, ist derselbe immer in der kleinsten Gewichtsmenge enthalten, daher auch, um für die verschiedenen constanten Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Körper unter einander zu chemisch zusammengesetzten Körpern sich vereinigen, bestimmte möglichst einfache Zahlenausdrücke zu gewinnen, gewöhnlich das Verbindungsverhältniss des Wasserstoffs als Ausgangspunkt angenommen, = 1 gesetzt und mit H (dem Anfangsbuchstaben von Hydrogenium) bezeichnet wird. Das Wasser, oder vielmehr dessen Zusammensetzung, wird durch das zusammengesetzte Symbol, gewöhnlich Formel genannt, HO ausgedrückt, worin H den Werth = 1 hat und O die Gewichtsmenge Sauerstoff bezeichnet, welche mit einem Gewichtstheile Wasserstoff zu Wasser sich verbindet, also 8. Diejenige Quantität eines anderen Körpers nun, welche in der Formel HO das Glied H = 1 oder das Glied O = 8 vertreten kann, stellt das Aequivalent, d. h. die in chemischer Beziehung einem Gewichtstheile Wasserstoff oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthige Menge dieses Körpers dar, und wird ebenfalls durch den ersten, oder ersten und zweiten, oder

ersten und dritten Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens bezeichnet. Z. B. SO, unterschwefelige Säure, worin S = 16 Gewichtstheile Schwefel in Bezug auf O oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff gleichwerthig ist H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff; ferner HS, Schwefelwasserstoff, worin S = 16 Gewichtstheilen Schwefel in Bezug auf H oder einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthig ist O oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dasselbe ist mit ClO und HCl der Fall, worin Cl, das Symbol für Chlor, den Werth von 35,5 hat, welche Zahl daher das Aequivalent des Chlors ausdrückt. Aus der Verbindung HCl kann der Wasserstoff durch Zink ausgetrieben werden, wodurch die Verbindung ZnCl entsteht, in welcher Formel Zn die Gewichtsquantität Zink bezeichnet, die einem Gewichtstheile Wasserstoff (= H) gleichwerthig ist. Diese aber beträgt 32,68 und es stellt folglich diese Zahl die Aequivalentzahl des Zinks dar, u. s. w.

Was man unter Aequivalent versteht.

Ganz allgemein ausgesprochen nennt man demnach Aequivalente: die relativen Gewichtsmengen, in denen die Körper in chemischen Verbindungen einander vertreten können, ausgedrückt in Zahlen, welche je nach der angenommenen Grundzahl zwar verschieden sein können, deren Verhältnisse aber zu einander als von der Natur gegeben unveränderlich sind.

Chemische Aequivalente der Elemente.

| Namen. | Zeichen. | Aequivalentenzahl. | Namen. | Zeichen. | Aequivalentenzahl. |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium | Al. | 13,7 od. 27,4. | Natrium | Na. | 23. |
| Antimon | Sb. | 122. | Nickel | Ni. | 29,5 od. 58,7. |
| Arsen | As. | 75. | Niobium | Nb. | 94. |
| Baryum | Ba. | 68,5 „ 137. | Osmium | Os. | 99,6 „ 199,2. |
| Beryllium | Be. | 4,7 „ 9,3. | Palladium | Pd. | 53,3 „ 106,6. |
| Blei | Pb. | 103,5 „ 207. | Phosphor | P. | 31,0. |
| Bor | Bo. | 11,0. | Platin | Pt. | 98,7 „ 197,5. |
| Brom | Br. | 80. | Quecksilber | Hg. | 100,0 „ 200. |
| Cadmium | Cd. | 56 „ 112. | Rhodium | R. | 52,2 „ 104,4. |
| Caesium | Cs. | 133. | Rubidium | Rb. | 85,4. |
| Calcium | Ca. | 20,0 „ 40. | Ruthenium | Ru. | 52,2 „ 104,4. |
| Cer | Ce. | 46 „ 92. | Sauerstoff | O. | 8,0 „ 16. |
| Chlor | Cl. | 35,5. | Schwefel | S. | 16,0 „ 32. |
| Chrom | Cr. | 26,2 „ 52,4. | Selen | Se. | 39,7 „ 79,4. |
| Didym | D. | 48. | Silber | Ag. | 108,0. |
| Eisen | Fe. | 28,0 „ 56. | Stickstoff | N. | 14,0. |
| Erbium | E. | 56,3. | Strontium | Sr. | 43,5 „ 87,5. |
| Fluor | F. | 19. | Tantal | Ta. | 91,0 „ 182. |
| Gallium | Ga. | ? | Tellur | Te. | 64 „ 128. |
| Gold | Au. | 197,0. | Terbium | Tb. | ? |
| Iod | I. | 127,0. | Thallium | Tl. | 204. |
| Indium | In. | 37,8. | Thorium | Th. | 57,8. |
| Iridium | Ir. | 99,3 „ 198. | Titan | Ti. | 25 „ 50. |
| Kalium | K. | 39,2. | Uranium | U. | 60. |
| Kiesel | Si. | 21. | Vanadin | V. | 68,6. |
| Kobalt | Co. | 29,5 „ 58,7. | Wasserstoff | H. | 1,0. |
| Kohlenstoff | C. | 6,0 „ 12. | Wismuth | Bi. | 105 „ 210. |
| Kupfer | Cu. | 31,7 „ 63,5. | Wolfram | W. | 92,0 „ 184. |
| Lanthan | La. | 46,4. | Yttrium | Y. | 30,9 „ 61,7. |
| Lithium | Li. | 7. | Zink | Zn. | 32,6 „ 65,2. |
| Magnesium | Mg. | 12 „ 24. | Zinn | Sn. | 59 „ 118. |
| Mangan | Mn. | 27,6 „ 55. | Zirkon | Zr. | 22,4 „ 44,8. |
| Moybdän | Mo. | 48,0 „ 96. | | | |

Ausserdem ist in neuerer Zeit noch der Entdeckung von vier neuen Metallen (Ilmenium, Neptunium, Lavoisium und Davium) Erwähnung geschehen, doch ist bis dahin deren Wesenheit noch keineswegs hinreichend festgestellt.

Die vorstehende Tabelle giebt in alphabetischer Reihenfolge eine Uebersicht der gebräuchlichen Zeichen für die gegenwärtig bekannten 65 Grundstoffe und der für dieselben auf dem Wege des Experimentes ermittelten Aequivalentzahlen, wobei, wie im Obigen angeführt, H = 1 angenommen ist. Viele Schriftsteller nehmen nach dem Vorgange von J. J. Berzelius (geboren am 20. August 1779 zu Wasserlösa im Kirchspiel Väfversunda in Ostgothland, gestorben zu Stockholm am 7. August 1848), welcher sich überhaupt um die Feststellung der chemischen Werthe der Elemente durch zahlreiche, eine für alle Zeiten bewundernswerthe Genauigkeit darbietende Versuche das grösste Verdienst erworben hat, das Aequivalent des Sauerstoffs als Ausgangspunkt an, bezeichnen es mit O und geben ihm den Werth = 100. In solchem Falle wird aber H den Werth 12,5 haben und somit alle auf den Wasserstoff als Einheit sich beziehenden Aequivalentzahlen durch Multiplication mit 12,5 sich in die Aequivalentzahlen verwandeln lassen, denen O = 100 zum Grunde liegt.

Von gewissen theoretischen Betrachtungen*) ausgehend hat in neuerer Zeit das Atomgewicht mehrerer der genannten Elemente eine Verdoppelung erfahren, so Sauerstoff, Schwefel u. s. w. (vgl. obige Tabelle). Bei solcher Annahme erfährt der moleculare Gewichtswerth der Verbindungen, welche diese Elemente unter einander und mit andern eingehen, selbstverständlich ebenfalls eine Verdoppelung, so beim Wasser, $H^2O = 18$, beim Schwefelwasserstoff, $H^2S = 34$, bei der wasserleeren Schwefelsäure, $SO^3 = 80$, dem Schwefelsäurehydrat, $H^2O,SO^3$ oder, empirisch ausgedrückt, $H^2SO^4 = 98$. Man unterscheidet nämlich für Verbindungen von complicirterer Zusammensetzung eine rationelle oder Constitutionsformel und eine empirische Formel. Die letztere soll durch die gebrauchten Symbole und auf Grund der denselben beigelegten Werthigkeit (Valenz) die Qualität und Quantität der in einem Molecül der Verbindung enthaltenen Elemente bezeichnen ohne Andeutung, wie diese letzteren darin zu näheren Componenten mit einander vereinigt sind. Dies geschieht durch die rationelle oder Constitutionsformel. Letztere weist somit nach, dass in einem Molecül concentrirter Schwefelsäure, um bei einem der angeführten Beispielen zu verbleiben, von den vier Atomen Sauerstoff eins mit dem gesammten Wasserstoff zu Wasser, drei mit dem Schwefel zu Schwefelsäureanhydrid und beide Componenten schliesslich zu einem Molecül Schwefelsäurehydrat vereinigt sind. Die Werthigkeit dieses letztern ist nun je nach der für Sauerstoff und Schwefel angenommenen Werthigkeit = 49 (ältere Formel) oder = 98 (neuere Formel). Auf die procentische Zusammensetzung hat dies selbstverständlich keinen Einfluss.

*) Am fasslichsten erläutert in A. W. Hofmann's Einleitung in die moderne Chemie. 6. Ausgabe.

Welche Verhältnisse bei Feststellung der Aequivalente der einfachen

§ 48. Für die Feststellung der Aequivalentzahl eines chemischen Elementes reicht es übrigens nicht immer aus, die procentische Zusammensetzung einer oder mehrerer seiner Sauerstoff- oder anderer Verbindungen auf analytischem Wege zu ermitteln, sondern es kommen hierbei noch andere Verhältnisse in Betracht, so z. B. dessen Isomorphie mit anderen gleichartig wirksamen Elementen, deren Aequivalentenzahl unzweifelhaft feststeht. Es ist z. B. das Aluminiumoxyd (die Thon- oder Alaunerde) erfahrungsgemäss in 100 Th. aus 53,3 Alumium und 46,7 Sauerstoff zusammengesetzt. Wollte man nun die Zusammensetzung des Alumiumoxyds der des Wassers entsprechend betrachten und demzufolge durch AlO ausdrücken, so würde die Aequivalentenzahl des Alumiums = 9,12 sich herausstellen, denn 46,7 : 53,3 = 8 : 9,13.

Die Formel AlO für die Thonrede steht aber im Widerspruch mit Betrachtungen, die sich auf den Isomorphismus gründen. Wie bereits auf S. 57 erwähnt worden, bezeichnet man mit diesem Namen die Eigenschaft gewisser ungleichartiger Körper, eine gleiche Krystallform anzunehmen und in ihren Verbindungen sich wechselseitig zu vertreten ohne wesentliche Veränderung dieser Form. Diese Erscheinung tritt aber ganz besonders bei zusammengesetzten Körpern hervor, deren chemische Zusammensetzungsweise in Betreff der Aequivalentenverhältnisse eine übereinstimmende ist. Die Thonerde zeigt sich jedoch niemals isomorph mit einem Oxyde von der Formel MO (wenn M irgend ein basisches Metall bedeutet), wohl aber mit Oxyden, deren Zusammensetzungsweise unzweifelhaft der Formel $M^2O^3$ entspricht, so mit Eisen-, Mangan- und Chromoxyd. Giebt man daher in Rücksicht hierauf dem Alumiumoxyd die Formel $Al^2O^3$, so ergiebt sich für Alumium die Aequivalentenzahl 13,7, oder 27,4, denn

$$46,7 : 53,3 = 12 : 13,7 \text{ oder } = 48 : (27,4 \times 2).$$

Daraus, dass noch keine Verbindung aus 27,4 Alumium und 16 Sauerstoff bekannt ist, kann kein Einwand gegen die Richtigkeit dieser Aequivalentenzahl des Alumiums abgeleitet werden. So viel ist aber gewiss, dass, wenn irgendwie ein sauerstoffärmeres Alumiumoxyd noch entdeckt werden sollte, dieses jedenfalls eine den obigen Verhältnissen entsprechende Zusammensetzung haben wird. Die Zusammensetzung des unlängst entdeckten Chromoxyduls ist ein Beweis dafür.

Was von den einfachen Körpern, den Radicalen gilt, gilt auch von den zusammengesetzten, den Säuren und Basen; es entspricht das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers nicht immer der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, in der kleinsten ganzen Zahl ausgedrückt, wenn diese Summe nicht die ganze Menge von dem zusammengesetzten Körper einschliesst, welche erfordert wird, um ein Aequivalent eines anderen gleichartig wirksamen zusammengesetzten Körpers in irgend einer Verbindung zu vertreten. So entspricht die Zusammensetzung der unterschwefeligen Säure zwar den Verhältnissen S + O, d. h. 16 Gewichtsth. Schwefel auf 8 Gewichtsth. Sauerstoff, deren Aequivalent aber der Formel $S^2O^2$, denn 48 Gewichtsth. unterschwefeliger Säure sind erforderlich, um gegen 47,2 Gewichtsth. Kaliumoxyd = KO, 40 Gewichtsth. Schwefelsäure = $SO^3$, zu vertreten (für S und O von der einfachen Werthigkeit ausgehend). und der zusammengesetzten Körper in Betracht kommen.

Nicht immer verbinden sich übrigens Säuren und Basen nach gleichen Aequivalenten zu normalen Salzen, sondern es hängt die Anzahl von Säure-Aequivalenten, welche mit einem Aequivalent Base zu einem solchen Salze sich vereinigen, von der Anzahl von Sauerstoff-Aequivalenten in einem Aequivalent Base ab. Die Thonerde und das Eisenoxyd, welche dem Obigen zufolge 3 Aequivalente Sauerstoff enthalten, nehmen auch in ihren normalen Salzen 3 Aequivalente Säure auf, und es muss daher die Zusammensetzung der normalen schwefelsauren Thonerde durch die Formel $Al^2O^33SO^3$, die des schwefelsauren Eisenoxyds durch $Fe^2O^33SO^3$, dargestellt werden. Eisenoxyd und Thonerde sind demnach mehrsäurige Basen, d. h. Basen, welche in ihren normalen Salzen mehr als 1 Aequivalent Säure aufnehmen. Andererseits giebt es auch mehrbasische Säuren, d. h. Säuren, deren normale Salze mehrere Aequivalente Base enthalten. So sind in den normalen phosphorsauren Salzen mit 1 Aequiv. Säure ($PO^5$ oder $P^2O^5$) 3 Aequi- Was man unter mehrsäurigen Basen und mehrbasischen Säuren versteht.

valente Base verbunden, welche von ein-, zwei- oder dreierlei Art sein kann. Man bezeichnet daher die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure.

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und Wärmecapacität.

§ 49. Verschieden von den chemischen Aequivalenten, doch zu diesen in unverkennbaren, obwohl noch nicht hinreichend erkannten Beziehungen stehend, sind die thermischen, womit im Allgemeinen die in Zahlen ausgedrückten verschiedenen Gewichtsmengen verschiedener Elemente bezeichnet werden, welche zur Erhöhung ihrer Temperatur um eine gleiche Anzahl von Wärmegraden eine gleiche Wärmequantität erfordern. Unter allen Elementen, welche bis jetzt auf ihre Wärmecapacität untersucht worden sind, besitzt aber der Wasserstoff, im umgekehrten Verhältniss zu seinem chemischen Aequivalente, welches, wie früher erwähnt, das kleinste ist, die grösste Wärmecapacität. Es beträgt nämlich dessen specifische Wärme, die des Wassers = 1 gesetzt, 3,294. Wird nun diese Zahl durch die specifische Wärme der übrigen Elemente, soweit sie mit einiger Sicherheit erforscht ist, dividirt, so erhält man als Product Zahlen, welche entweder sehr nahe mit den chemischen Aequivalentenzahlen übereinstimmen, oder halb oder doppelt so gross sind, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, deren erste Spalte die Namen der Elemente, die zweite deren Wärmecapacität für gleiche Gewichte (specifische Wärme), die Wärmecapacität des Wassers = 1,000 gesetzt, die dritte das Product der specifischen Wärme der betreffenden Elemente in die des Wasserstoffs, die vierte endlich die chemischen Aequivalente nach S. 77 enthält.

Thermische Aequivalente der Elemente.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimon | | 0,0508 | 64,84 | 122. |
| Arsen | | 0,0814 | 40,46 | 75. |
| Blei | | 0,0314 | 104,93 | 103,5. |
| Brom | | 0,1350 | 24,40 | 80. |
| Eisen | | 0,1138 | 28,94 | 28,0. |
| Gold | | 0,0324 | 100,00 | 197,0. |
| Iod | | 0,0541 | 63,75 | 127,0. |
| Iridium | | 0,0368 | 89,51 | 98,7. |
| Kadmium | | 0,0567 | 58,09 | 56. |
| Kobalt | | 0,1070 | 30,80 | 29,5. |
| Kohlenstoff | Kohle | 0,2415 | 13,64 | 6. |
| | Diamant | 0,1469 | 22,42 | |
| | Graphit | 0,2019 | 16,30 | |
| Kupfer | | 0,0951 | 34,60 | 31,7. |
| Mangan | | 0,1441 | 22,86 | 27,6. |
| Molybdän | | 0,0722 | 35,62 | 46,0. |
| Nickel | | 0,1082 | 30,44 | 29,5. |
| Palladium | | 0,0593 | 50,55 | 53,3. |
| Phosphor | | 0,1887 | 17,45 | 31,0. |
| Platin | | 0,0324 | 101,66 | 98,7. |
| Quecksilber | | 0,0333 | 98,92 | 100,0. |
| Sauerstoff | | 0,2361 | 14,00 | 8. |
| Schwefel | | 0,2026 | 16,25 | 16. |
| Selen | | 0,0837 | 39,35 | 39,7. |
| Silber | | 0,0570 | 57,79 | 108. |
| Stickstoff | | 0,2754 | 11,96 | 14. |
| Tellur | | 0,0515 | 64,00 | 64,2 |
| Wasserstoff | | 3,2940 | 1,00 | 1. |
| Wismuth | | 0,0308 | 106,94 | 105. |
| Zink | | 0,0955 | 34,50 | 32,50. |
| Zinn | | 0,0562 | 58,60 | 59. |

Diese Thatsache wurde zuerst von **Dulong** und **Petit** beobachtet, indem sie bei einer Anzahl von Elementen, deren Wärmecapacität sie

ermittelten, fanden, dass man stets eine nahe constante Zahl (im Mittel 3,2) erhält, wenn man das Aequivalentengewicht dieses Elementes mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt. Sie brachten dies in Zusammenhang mit der atomistischen Theorie, und stellten die Ansicht auf, dass die specifische Wärme der Atome eine gleiche sei, oder, mit anderen Worten, dass die Atome der Elemente, wie verschieden auch die ihre relativen Gewichte ausdrückenden Werthe seien, bei Mittheilung derselben Wärmemenge eine gleiche Temperaturerhöhung erfahren. Diese Untersuchungen sind besonders durch Regnault weiter ausgeführt und von ihm aus den Resultaten seiner Versuche gefolgert worden, dass die specifischen Wärmen der chemischen Aequivalente der Elemente entweder gleich, oder aber Multipla nach ganzen Zahlen von der kleinsten specifischen Wärme sind, dass somit die thermischen Aequivalente mit den chemischen entweder übereinstimmen, oder nur den halben Werth u. s. w. dieser letzteren haben. Die obige Tabelle bietet zwar erhebliche Abweichungen von der genauen Folgerichtigkeit dieses Gesetzes dar, berücksichtigt man aber die grossen Abstände, welche zwischen den chemischen Aequivalenten vieler Elemente stattfinden, gegen welche jene Abweichungen doch immer nur klein genannt werden müssen, und ferner die grossen Schwierigkeiten, die sich der Feststellung von genauen, von allen fremden Einflüssen corrigirten specifischen Wärmen entgegenstellen, so kann aus diesen Differenzen nicht wohl ein gültiger Einwand gegen die Statthaftigkeit jener Folgerung Regnault's erhoben werden; doch würde es zur Zeit noch ungerechtfertigt sein, die chemischen Aequivalente mit den thermischen dadurch in nähere Uebereinstimmung zu bringen, dass man jene, wo sie doppelt so gross, halbirte u. s. w. Jedenfalls ist aber in der specifischen Wärme ein weiteres Mittel der Controle bei Bestimmung der Aequivalentenzahl gegeben. So musste die durch Regnault ermittelte specifische Wärme des Wismuths = 0,03084 entscheidend sein für die schliessliche Annahme, dass die chemische Constitution des Wismuthoxydes der Formel $Bi^2O^3$ und nicht der Formel BiO entsprechend sei, dass somit das Aequivalent des Wismuths nicht zu 74, sondern zu 105 oder 210 angenommen werden müsse.

Beziehungen zwischen chemischen Aequivalenten und specifischer Wärme.

§ 50. Endlich ist noch der von Faraday entdeckten Thatsache (elektrolytisches Gesetz) zu erwähnen, dass derjenige elektrische Strom, welcher die Zerlegung (Elektrolyse) von einem Aequivalente Wasser zu bewirken vermag, auch im Stande ist, von jedem andern binär zusammengesetzten Körper, der vom elektrischen Strome durchströmt wird, ebenfalls ein Aequivalent zu zersetzen, oder, was dasselbe ist, dass die durch die elektrischen Ströme abgeschiedenen Gewichtsmengen der heterogenen Bestandtheile zusammengesetzter Körper sich wie die chemischen Aequivalente verhalten, dass somit die elektrochemischen Aequivalente der Elemente mit den chemischen zusammenfallen. In der That, wenn derselbe Strom durch vier Zerlegungszellen geleitet wird, von denen die erste Wasser, die zweite Chlorsilber, die dritte Chlorblei, die vierte Chlorzinn, jedes aber im flüssigen Zustande, enthält, so verhalten sich die Quantitäten Wasserstoff, Silber, Blei, Zinn, welche von den vier negativen Polen ausgeschieden werden, wie 1 : 108 : 103,6 : 57,9, während an den positiven Polen Sauerstoff und Chlor, und zwar in dem Verhältnisse von 8 : 35,5,

Faraday's elektrolytisches Gesetz.

ausgeschieden werden. Aehnliche Thatsachen sind auch für viele zusammengesetzte Körper zweiter Ordnung (Salze) dargethan. Hiermit in Uebereinstimmung steht auch ein zweiter, ebenfalls von Faraday aufgestellter Erfahrungssatz, demzufolge die Elektrizitätsmenge, deren 1 Aeq. eines Elektrolyts zur Zersetzung bedarf, derjenigen gleich ist, welche 1 Aeq. desselben bei seiner galvanischchemischen Zersetzung durch wägbare Stoffe entwickelt. Wirklich wird auch bei Anwendung einer constanten Batterie mit amalgamirtem Zink auf 1 Aeq. (9 Th.) zersetztes Wasser sehr nahe genau 1 Aeq. Zink (32,53 Theile) aufgelöst.

Gesetze für die Rechtschreibung der chemischen Formeln.

§ 51. Was die Reihenfolge der Zeichen in den Symbolen für zusammengesetzte Körper anlangt, so ist man darin übereingekommen, den Radicalen oder überhaupt den passiven (electropositiven) Bestandtheilen die erste Stelle einzuräumen, und zwar gilt dies sowohl für die Zusammensetzungen erster, als auch für die Zusammensetzungen zweiter Ordnung. So besteht z. B. die reinste Schwefelsäure aus 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalenten Sauerstoff und wird, da der Schwefel darin das positive Element ist, ausgedrückt durch $SO^3$. Die concentrirteste Schwefelsäure des Handels ist eine chemische Zusammensetzung zweiter Ordnung, nämlich Schwefelsäurehydrat, worin das Wasser die Stelle der Base, also des passiven Bestandtheils eines schwefelsauren Salzes vertritt, es wird folglich ausgedrückt durch $HOSO^3$, welche entweder ohne alle Trennung nebeneinander, oder durch ein Komma getrennt $= HO,SO^3$, geschrieben werden (vgl. S. 78). Eine ähnliche Verbindung ist das sogenannte Aetzkali, Kaliumoxydhydrat, da aber darin das Wasser die Stelle der Säure, also des activen (elektronegativen) Elements vertritt, so steht es in der zweiten Stelle und das Ganze wird durch KOHO oder $K^2OH^2O$ (wenn $O = 16$) ausgedrückt. Bei Zusammensetzungen dritter und vierter Ordnung werden der grösseren Deutlichkeit und leichteren Uebersicht wegen die einzelnen Glieder zweiter Ordnung durch das Zeichen + oder auch durch Kommata getrennt. So wird, unter Beibehaltung der ältern Atomgerichte, die Zusammensetzung des Kalifeldspathes (kieselsaures Kali mit kieselsaurer Thonerde) ausgedrückt durch $KOSiO^3 + Al^2O^3 3SiO^3$, die des Kali-Alauns (schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallwasser) durch $KOSO^3 + Al^2O^3 3SO^3 + 24HO$. Das gelbe Blutlaugensalz ist, unter gleicher Bedingung, $2KCy + FeCy + 3HO$, d. h. eine Verbindung aus 2 Aeq. Cyankalium, 1 Aeq. Eisencyanür und 3 Aeq. Krystallwasser.

Abgekürzte chemische Zeichenschrift.

Damit bei sehr complicirten Zusammensetzungen die Formel nicht allzulang ausfalle und deren Uebersichtlichkeit dadurch nicht beeinträchtigt werde, werden nicht selten nach dem Vorgange von Berzelius in der chemischen Zeichenschrift für die am häufigsten wiederkehrenden Elemente (Sauerstoff, Schwefel) einige leicht verständliche Abkürzungen angewandt. So bezeichnet Berzelius die Sauerstoffäquivalente der Oxyde und Säuren durch Punkte, die des Schwefels, wo derselbe die Rolle des Sauerstoffs spielt, durch Kommata über dem Zeichen des anderen Elements. Demzufolge ist, ebenfalls unter gleicher Bedingung, die abgekürzte Formel des Alauns $\dot{K}\dddot{S}$, $\dddot{Al}^2 3\dddot{S}$, $24\dot{H}$, des Schwefelwasserstoffs $\overset{\prime}{H}$, des Zinnobers $\overset{\prime}{Hg}$ u. s. w.

## Classification der chemischen Elemente.

§ 52. Die chemischen Elemente, deren wir gegenwärtig etwa 65 kennen, zerfallen zunächst in zwei Hauptabtheilungen, deren eine diejenigen umfasst, welche in Betreff ihres chemischen Verhaltens dem Sauerstoff, die zweite die, welche in gleicher Beziehung dem Wasserstoff am nächsten stehen. Die ersteren können daher als Oxygenoïde (sauerstoffähnliche), die letzteren als Hydrogenoïde (wasserstoffähnliche Elemente) bezeichnet werden.

I. Die Oxygenoïde bilden zwei Unterabtheilungen, nämlich Die Oxygenoïde und deren Verbindungen.

*A.* absolute oder ausschliessliche Oxygenoïde, welche in allen Verbindungen, die sie mit anderen Elementen eingehen, immer als actives (formendes) Princip sich verhalten, daher auch einer Vereinigung unter einander nicht fähig sind. Es gehören dahin:

1. Sauerstoff (*Oxygenium*) = O = 8 oder 16;
2. Fluor (*Fluorium*) = F = 19.

Der Sauerstoff bildet mit den Hydrogenoïden:

Sauerstoffsäuren (*Oxyacida*), z. B. Kieselsäure, *Acidum silicicum* = $SiO^3$ = 45 oder $Si^2O^3$ = 90;

Sauerstoffbasen (*Oxyda*), z. B. Kaliumoxyd, *Oxydum kalicum* = KO = 47 oder $K^2O$ = 94;

Sauerstoffsalze (*Oxysalia*), z. B. kieselsaures Kali, *Silicas kalicus* = $KO\,SiO^3$ = 92 oder $K^2OSi^2O^3$ = 184.

Mit Wasserstoff giebt Sauerstoff ein neutrales Oxyd, das Wasser = HO = 9 oder $H^2O$ = 18, welches mit Sauerstoffsäuren gleich einer Basis, mit Sauerstoffbasen gleich einer Säure (z. B. KOHO) sich verbindet (vgl. S. 52 u. 78).

Das Fluor bildet mit Hydrogenoïden:

Fluorsäuren (*Fluorida*), z. B. Fluorkieselsäure, *Fluoridum silicicum* = $Si\,F^3$;

Fluorbasen (*Fluoreta*), z. B. Fluorkalium, *Fluoretum kalicum* = KF;

Fluorsalze (*Fluosalia*), z. B. Fluorkieselsaures Kali, *Fluosilicas kalicus* = $3KF\,2SiF^3$.

Mit Wasserstoff giebt Fluor eine Säure, Fluorwasserstoffsäure, *Fluoridum hydricum*, HF, welche mit Fluorkieselsäure zu einer Doppelsäure = $3HF\,2SiF^3$, *Fluosilicas sesqui-fluo-hydricus s. Acidum fluo-hydrico-silicicum*, gewöhnlich Kieselfluorwasserstoffsäure genannt, sich vereinigt, aus deren Einwirkung auf oxydirte Basen eine Reihe von eigenthümlichen Fluorsalzen hervorgeht, z. B. $3HF\,2SiF^3 + 3KO = 3HO + 3KF\,2SiF^3$, d. h. Kieselfluorkalium, *Fluosilicas sesqui-kalicus s. Kalium fluo-silicicum*.

*B.* amphotere Oxygenoïde, d. h. Säureerzeuger, welche dem Sauerstoff gegenüber als Radicale sich verhalten. Es gehören dahin:

3. Schwefel (*Sulfur*), S = 16 oder 32;
4. Selen (*Selenium*), Se = 39,7 oder 79,4.

5. Tellur (*Tellurium*), Te = 64 oder 128;
6. Chlor (*Chlorum*), Cl = 35,5
7. Brom (*Bromum*), Br = 80;
8. Iod (*Iodum*), I = 127;

Thionide. Die drei ersten, welche sehr viel Uebereinstimmendes in ihren chemischen Verhältnissen darbieten, werden auch mit dem Collectivnamen Thionide bezeichnet. Sie liefern mit Sauerstoff je zwei gleichmässig zusammengesetzte Säuren, nämlich $SO^2$ und $SO^3$, $SeO^2$ und $SeO^3$, $TeO^2$ und $TeO^3$, mit Wasserstoff je eine Säure, worin der Wasserstoff als Radical sich verhält, also:

Schwefelwasserstoffsäure, *Sulfidum hydricum* oder *Acidum sulfhydricum* = HS = 17 oder $H^2S$ = 34;
Selenwasserstoffsäure, *Selenidum hydricum* oder *Acidum selenhydricum* = HSe = 38,7 oder $H^2Se$ = 77,4;
Tellurwasserstoffsäure, *Telluridum hydricum* oder *Acidum tellurhydricum* = HTe = 65 oder $H^2Te$ = 130,

mit Kalium und den übrigen Alkalimetallen je eine Base mit alkalischer Reaction, z. B.:

Schwefelkalium, *Sulfuretum kalicum*, KS = 55 oder $K^2S$ = 110;
Selenkalium, *Selenietum kalicum*, KSe = 78,8 oder $K^2Se$ = 157,6;
Tellurkalium, *Telluretum kalicum*, KTe = 103 oder $K^2Te$ = 206.

welche mit den vorhergehenden und anderen ähnlichen Verbindungen zu Schwefelsalzen (*Sulfosalia*) u. s. w. sich vereinigen, z. B.:

Schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium, *Sulfhydras kalicus*, KS,HS = 72 oder $K^2S,H^2S$ = 144;
Selenwasserstoffsaures Selenkalium, *Selenhydras kalicus*, KSe,HSe = 117,5 oder $K^2Se,H^2Se$ = 235;
Tellurwasserstoffsaures Tellurkalium, *Tellurhydras kalicus*, KTe,HTe = 168 oder $K^2Te,H^2Te$ = 336.

Chloroide. Die drei letzteren bilden unter dem Namen Chloroide oder auch Halogene eine ähnliche Trias. Sie gehen mit Sauerstoff verschiedene Sauerstoffverbindungen ein, in welchen auf 1 Doppelatom Radical 1, 3, 5 und 7 Atome Sauerstoff enthalten sind, die Werthigkeit des letztern = 16 gesetzt, z. B. $Cl^2O$ (unterchlorige Säure, *Acidum hypochlorosum*), $Cl^2O^3$ (chlorige Säure, *Acidum chlorosum*). $Cl^2O^5$ (Chlorsäure, *Acidum chloricum*), $Cl^2O^7$ (Ueberchlorsäure, *Acidum hyperchloricum*). — Mit Wasserstoff liefern sie je eine Säure, worin Wasserstoff als Radical sich verhält, nämlich:

Chlorwasserstoffsäure, *Chloridum hydricum s. Acidum chlorhydricum* = HCl = 36,5;
Bromwasserstoffsäure, *Bromidum hydricum s. Acidum bromhydricum* = HBr = 81;
Iodwasserstoffsäure, *Iodidum hydricum s. Acidum iodhydricum* = HI = 128.

Mit Kalium und den anderen Alkalimetallen geben sie je eine vollkommen neutrale, salzähnliche (daher der Name: Halogene) Verbindung, welche mit den vorhergehenden keine Vereinigung eingehen, z. B.:

Chlorkalium, *Chloretum kalicum* = KCl,
Bromkalium, *Brometum kalicum* = KBr,
Iodkalium, *Iodetum kalicum* = KI,

sich aber doch mit gewissen anderen Chloriden, Bromiden und Iodiden mit metallischer Basis zu einer Art Chlor-, Brom- und Iodsalzen verbinden, so z. B. Chlor-, Brom- und Iodkalium mit Goldchlorid, Goldbromid und Goldiodid, nämlich:

Chlorgoldsaures Chlorkalium, *Chlorauras kalicus* = $KCl,AuCl^3$;
Bromgoldsaures Bromkalium, *Bromauras kalicus* = $KBr,AuBr^3$;
Iodgoldsaures Iodkalium, *Iodauras kalicus* = $KI,AuI^3$.

II. Die Hydrogenoïde verhalten sich den Oxygenoïden gegenüber stets passiv, treten niemals als Säuren- und Basenerzeuger auf, geben vielmehr Radicale für Säuren und Basen ab. Bei der Zersetzung ihrer binären Verbindungen durch den elektrischen Strom werden sie am negativen Pol abgeschieden, daher die für dieselben auch übliche Bezeichnung: elektropositive Elemente. Sie zerfallen ebenfalls in zwei Abtheilungen, nämlich in Metalloïde und Metalle. — Die Metalle, deren Anzahl sehr gross ist, sind besonders durch mehrere gemeinsame physikalische Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet. Diese sind: Undurchsichtigkeit sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustande, dadurch bedingter eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität und Beibehaltung dieser Eigenthümlichkeiten in den Verbindungen, welche sie unter einander eingehen und die gewöhnlich Legirungen genannt werden. — Die Metalloïde (metallähnliche Elemente) ermangeln dieser Eigenschaften, oder wo die eine oder die andere sich vorfindet, ist es nur in sehr untergeordnetem Grade oder unter gewissen besonderen Verhältnissen, wie z. B. beim Kohlenstoff, welcher als Graphit und Coaks Wärme- und Elektrizitätsleiter ist. Die Metallähnlichkeit der Metalloïde tritt ganz besonders und allgemein in dem chemischen Verhalten hervor. Die Hydrogenoïde und deren Verbindungen.

*C.* Die Metalloïde sind: Metalloïde.

9. Phosphor (*Phosphorus*) = P = 31;
10. Bor (*Borum*) = B = 11;
11. Kiesel (*Silicium*) = Si = 21;
12. Wasserstoff (*Hydrogenium*) = H = 1;
13. Kohlenstoff (*Carbogenium*) = C = 6 oder 12;
14. Stickstoff (*Nitrogenium*) = N = 14.

Die drei letzteren bilden die wesentliche Grundlage der organischen Körper und können in Beziehung hierauf als organogene Metalloïde bezeichnet werden: auch gehen aus ihrer Vereinigung unter einander die zahlreichen zusammengesetzten Radicale hervor, von denen manche in ihrem chemischen Verhalten der einen oder der anderen Art von chemischen Elementen ganz und gar nachahmen, so Cyan den amphoteren Oxygenoiden, Ammonium den metallischen Hydrogenoiden. Phosphor, Bor und Kiesel dagegen sind vorzugsweise Bestandtheile von Mineralsubstanzen und könnten daher wohl oryktogene Metalloïde genannt

werden. — Sämmtliche liefern mit Sauerstoff keine Basen, sondern nur saure und neutrale Oxyde.

Metalle.

*D.* Die **Metalle** zerfallen zunächst in drei Unterabtheilungen, nämlich:

*a*) **Alkalimetalle**, d. h. alkalische Oxyde bildende Metalle. Sie zersetzen das Wasser schon bei niederer Temperatur, verwandeln sich dabei in Oxydhydrate, welche im Wasser gelöst bleiben und demselben alkalische Reactionen ertheilen, d. h. die Eigenschaft, rothen Lackmus zu bläuen, Veilchensaft zu grünen, Curcuma zu bräunen. Sie sind mehrentheils durch ein geringes specifisches Gewicht ausgezeichnet, daher sie auch mit den Metallen der nächstfolgenden Abtheilung im Allgemeinen **Leichtmetalle** genannt werden. Es gehören dahin:

Alkalimetalle.

15. **Kalium** (*Kalium*) = K = 39;
16. **Natrium** (*Natrium*) = Na = 23;
17. **Lithium** (*Lithium*) = Li = 7;
18. **Caesium** (*Caesium*) = Cs = 133;
19. **Rubidium** (*Rubidium*) = Rb = 85,4;
20. **Calcium** (*Calcium*) = Ca = 20 oder 40;
21. **Baryum** (*Baryum*) = Ba = 68,5 oder 137;
22. **Strontium** (*Strontium*) = Sr = 43,8 oder 87,6.

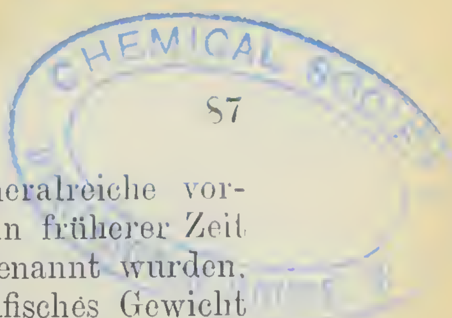
Die Oxyde der drei ersteren, welche auch im kohlensauren Zustande dem Wasser alkalische Eigenschaften verleihen, werden auch als **Alkalien** im engeren Sinne bezeichnet. Die Oxyde der drei letzteren, welche, mit Kohlensäure verbunden, in Wasser sich kaum lösen, dasselbe daher nicht alkalisch machen, heissen auch **alkalische Erden** oder **erdige Alkalien**.

Erdmetalle.

*b*) **Erdmetalle**, d. h. Metalle, deren Oxyde die sogenannten Erden darstellen, welche in Wasser entweder gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend löslich sind, so dass sie diesem entweder keine oder doch nur sehr schwache alkalische Reactionen ertheilen. Sie zersetzen kaltes Wasser nicht, einige aber siedendes. Es gehören dahin:

23. **Magnesium** (*Magnesium*) = Mg = 12 oder 24;
24. **Aluminium** (*Aluminium*) = Al = 13,7 oder 27;
25. **Beryllium** (*Beryllium*) = Be = 4,7 oder 9,3;
26. **Zirconium** (*Zirconium*) = Zr = 22,4 oder 44,8;
27. **Thorium** (*Thorium*) = Th = 57,8 oder 115,6;
28. **Yttrium** (*Yttrium*) = Y = 30,9 oder 61,8;
29. **Terbium** (*Terbium*) = Tb = ?;
30. **Erbium** (*Erbium*) = E = 56,3.

Obwohl **Lavoisier** bereits 1787 die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die Alkalien und Erden, welche damals für einfache Elemente angesehen wurden, Metalloxyde sein dürften, so wurde doch erst 1807 von H. **Davy**, dadurch dass es ihm gelang, Kali und Natron durch den elektrischen Strom einer starken Volta'schen Säule in Metall und Sauerstoff zu zerlegen, diese chemische Beschaffenheit derselben ausser Zweifel gesetzt.




c) Erzmetalle, d. h. Metalle, deren im Mineralreiche vorkommende Verbindungen, so weit sie schon in früherer Zeit bekannt waren, von jeher Erze (*Minerae*) genannt wurden. Sie sind vorzugsweise durch ein hohes specifisches Gewicht (6—24) ausgezeichnet, daher auch die für dieselben übliche Bezeichnung Schwermetalle. Man theilt sie in mehrere Gruppen und Untergruppen ein, deren unterscheidende Merkmale von ihrem Verhalten zum Sauerstoff und Schwefelwasserstoff hergenommen sind, nämlich:

α. Unedele Metalle, d. h. Metalle, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen (sich oydiren) und einmal oxydirt nur unter Beihilfe eines substantiellen Mittels sich desoxydiren (reduciren) lassen. Solcher Metalle giebt es 27. Sie zerfallen in Betreff des Verhaltens ihrer mit Säuren zu Salzen verbundenen basischen Oxyde zu Schwefelwasserstoff in folgende Untergruppen: Unedele Metalle.

αα. Unedele Metalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung in Schwefelmetalle verwandelt werden. Es gehören dahin:

31. Cer (*Cerium*) = Ce = 46 oder 92;
32. Lanthan (*Lanthanum*) = La = 46 oder 92;
33. Didym (*Didymium*) = Di = 47,5 oder 95;
34. Titan (*Titanum*) = Ti = 25 oder 50;
35. Tantal (*Tantalum*) = Ta = 91 oder 182;
36. Niob (*Niobium*) = Nb = 94;
37. Chrom (*Chromium*) = Cr = 26,1 oder 52,2.

ββ. Unedele Metalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn die Lösung ein Uebermaass an Mineralsäure enthält. — Es gehören dahin:

38. Vanad (*Vanadium*) = Vd = 51,3;
39. Mangan (*Manganum*) = Mn = 27,5 oder 55;
40. Eisen (*Ferrum*) = Fe = 28 oder 56;
41. Kobalt (*Cobaltum*) = Co = 29,3 oder 58,6;
42. Nickel (*Niccolum*) = Ni = 29,3 oder 58,6;
43. Uran (*Uranium*) = U = 60;
44. Zink (*Zincum*) = Zn = 32,6 oder 65,2;
45. Indium (*Indium*) = In = 37,8 oder 75,6;
46. Gallium (*Gallium*) = Ga = ?

γγ. Unedele Medalle, deren Oxyde auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, gleichviel, ob die Lösung neutral ist, oder ein geringes Uebermaass von Säure oder Alkali enthält. Es gehören dahin:

47. Cadmium (*Cadmium*) = Cd = 56 oder 112;
48. Kupfer (*Cuprum*) = Cu = 31,7 oder 63,4;

49. Blei (*Plumbum*) = Pb = 103,5 oder 207;
50. Thallium (*Thallium*) = Tl = 204;
51. Wismuth (*Bismuthum*) = Bi = 105 oder 210;
52. Zinn (*Stannum*) = Sn = 59 oder 118;
53. Wolfram (*Wolframium*) = W = 92 oder 184;
54. Molybdän (*Molybdaenum*) = Mo = 48 oder 96;
55. Antimon (*Stibium*) = Sb = 122;
56. Arsen (*Arsenium*) = As = 75;
57. Osmium (*Osmium*) = Os = 99,6 oder 199,2;
58. Ruthenium (*Ruthenium*) = Ru = 52,2 oder 104,4.

Edele Metalle.

β. Edele Metalle, d. h. Erzmetalle, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt entweder gar nicht oder doch nur schwierig sich oxydiren und, einmal oxydirt, durch stärkeres Erhitzen ohne Beihilfe eines substantiellen Reductionsmittels desoxydirt werden können. Es sind deren 7, nämlich:

59. Rhodium (*Rhodium*) = Rh = 52,2 oder 104,4;
60. Iridium (*Iridium*) = Ir = 99 oder 198;
61. Palladium (*Palladium*) = Pd = 53,3 oder 106,6;
62. Platin (*Platinum*) = Pt = 98,7 oder 197,4;
63. Gold (*Aurum*) = Au = 197;
64. Silber (*Argentum*) = Ag = 108;
65. Quecksilber (*Hydrargyrum*) = Hg = 100 oder 200.

---

## Allotropie und Isomerie.

Allotropie.

§ 53. Mehrere von den im Vorhergehenden genannten chemischen Elementarstoffen zeigen die merkwürdige Erscheinung, dass sie unter denselben äusseren Verhältnissen in mehreren in Betreff der physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten durchaus verschiedenen Zuständen aufzutreten vermögen, so dass man nicht umhin könnte, sie in diesen verschiedenen Zuständen für durchaus verschiedene Materien zu halten, wenn nicht andererseits die Möglichkeit vorläge, sie willkürlich aus dem einen in den anderen Zustand überzuführen und auch aus ihnen unter denselben qualitativen und quantitativen Einflüssen vollkommen identische Producte zu erzeugen. Höchst interessante und auffallende Beispiele der Art bieten z. B. der Kohlenstoff und der Phosphor dar. In der That, nichts kann verschiedener sein, als Diamant, Graphit und Kohle, und doch liefern alle drei Körper beim Erhitzen in Sauerstoffgas ein und dasselbe Product, Kohlensäuregas, und zwar in gleicher Menge. Der farblose und der rothe Phosphor, physisch, wie chemisch so durchaus verschieden, liefern beim Verbrennen in Sauerstoffgas dieselbe Phosphorsäure. Man bezeichnet solche Erscheinungen mit dem Namen Allotropie (von ἀλλοιοτροπος, anders beschaffen).

Es könnte wohl sein, dass manche unter den Elementarstoffen, welche zur Zeit als verschiedenartige Substrate unterschieden werden, nur derartige verschiedene allotropische Zustände eines und desselben Stoffes wären, dessen ver-

schiedenartige Eigenthümlichkeit auch in den chemischen Verbindungen eine dauernde ist. Behält doch auch der amorphe, zähflüssige, braune Schwefel, wenn er in kochendem Leinöl gelöst worden, seine sonst vorübergehenden besonderen Eigenthümlichkeiten dauernd bei.

Auch bei zusammengesetzten Körpern zeigt sich eine ähnliche Erscheinung. Viele unter ihnen, obwohl durchaus verschieden in Betreff ihres gesammten physikalischen und chemischen Verhaltens, bieten doch bei der chemischen Analyse nicht die geringste wahrnehmbare Abweichung in der materiellen Qualität und relativen Quantität der Zersetzungsproducte dar. Man bezeichnet hier die Erscheinung mit dem Namen Isomerie (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Solche isomerische Stoffe kommen besonders unter den von organischen Körpern unmittelbar oder mittelbar abstammenden Producten häufig vor. So gehören z. B. dahin die Stärke, das Gummi, der Zucker, die vegetabilische Faser (Cellulose), ferner viele sauerstofffreie ätherische Oele (Citronöl, Terpentinöl, Pfefferöl u. s. w.), viele zusammengesetzte Aetherarten, z. B. Aethyl-Essigäther = $C^4H^5O,C^4H^3O^3$ und Methyl-Propionäther = $C^2H^3O, C^6H^5O^3$, Methyl-Essigäther = $C^2H^3O,C^4H^3O^3$ und Aethyl-Ameisenäther = $C^4H^5O,C^2HO^3$. Isomerie.

Die Ursache der Isomerie kann übrigens je nach der Art der Körper, bei der sie sich zeigt, eine verschiedene sein. Jedenfalls giebt sie aber den unzweifelhaftesten Beweis ab, dass die Materie nicht unendlich theilbar sein kann, dass sie vielmehr aus nicht weiter spaltbaren Theilchen (Atomen) bestehen muss, deren Untheilbarkeit eine absolute Durchdringung nicht zulässt. Bei Zusammensetzungen erster Ordnung kann die Isomerie entweder auf einem Unterschiede in der Gruppirungsweise der elementaren Atome der ungleichartigen Bestandtheile, so z. B. in den gechlorten Producten der holländischen Flüssigkeit und des Aethylchlorürs, oder auf einer auch in der Verbindung fortdauernden Allotropie des einen oder des anderen Grundstoffes beruhen, wie z. B. beim Weinsäurehydrat und beim Traubensäurehydrat, deren Zusammensetzung nicht anders als durch die gemeinschaftliche Formel $2HO,C^8H^4O^{10}$ ausgedrückt werden kann. Bei Zusammensetzungen zweiter Ordnung wird die Isomerie in den allermeisten Fällen dadurch bedingt, dass die betreffenden Körper in einem Molecüle zwar dieselbe absolute Anzahl von Atomen derselben Grundstoffe einschliessen, dass aber die letzteren darin zu näheren Bestandtheilen anderer Art vereinigt sind (Heteromerie). So ist das Buttersäurehydrat: $HO,C^8H^7O^3$, der Aethyl-Essigäther: $C^4H^5O,C^4H^3O^3$, der Methyl-Propionäther: $C^2H^3O,C^6H^5O^3$, welche 3 Formeln der empirischen Formel $C^8H^8O^4$ entsprechen und folglich ein und dieselbe procentische Elementarzusammensetzung ergeben. Aehnlich verhält es sich mit dem Harnstoff (Urenoxyd-Ammoniak = $C^2NHO^2,NH^3$) und dem cyansauren Ammoniumoxyde ($NH^4O,C^2NO$), dem Cyansäurehydrat ($HO,C^2NO$) und dem Cyamelid ($C^2NHO^2$), welche zusammengesetzte Körper ausserdem noch dadurch merkwürdig sind, dass sie willkürlich der eine in den anderen sich überführen lassen (Metamerie). In manchen anderen Fällen beruht die Isomerie darauf, dass in den betreffenden Körpern eine verschiedene absolute Anzahl von Atomen der einzelnen Grundstoffe zu einem zusammengesetzten Molecüle vereinigt sind (Polymerie), so beim Methyläther $C^2H^3O$ und dem Weingeiste $C^4H^6O^2$, beim Aethyläther =

Heteromerie. Metamerie. Polymerie.

$C^4H^5O$ und dem Butylalkohol $= C^8H^{10}O^2$, obwohl auch hier eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzungsweise in vielen Fällen die Grundursache der Isomerie sein kann, wie z. B. unzweifelhaft beim Aldehyd $C^4H^4O^2$ (vgl. § 140) und beim Aethyl-Essigäther $C^4H^5O,C^4H^3O^3$.

In allen angeführten Beispielen sind der Kürze und leichtern Anschauung wegen die ältern Atomwerthe und Constitutionsformeln beibehalten, so auch in § 55.

---

## Die Entstehung und Umwandlung der zusammengesetzten Körper.

Die zusammengesetzten Körper entstehen meistens auf indirectem Wege.

§ 54. Die Anzahl der möglichen zusammengesetzten Körper wird zwar durch das Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse wesentlich beschränkt, nichtsdestoweniger ist aber doch deren Menge ausserordentlich gross und fast täglich werden neue entdeckt und hervorgebracht. Nur sehr wenige von den bekannten zusammengesetzten Körpern lassen sich aber durch unmittelbares Zusammenbringen der isolirten Bestandtheile unter irgend welchen äusseren Verhältnissen erzeugen; bei weitem die Mehrzahl entsteht auf indirectem Wege aus der wechselseitigen Zersetzung bereits vorhandener Zusammensetzungen, wie bereits in §§ 15. 22 in Betreff vieler Sauerstoffverbindungen erster und zweiter Ordnung angeführt ist. Ganz besonders wirksam ist hierbei nächst der sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft (vergl. S. 19) der Zustand, welchen man gewöhnlich mit dem Ausdrucke *Status nascens* bezeichnet, und es ist daher die Kenntniss der Wege, durch die es gelingt, die Körper im Momente ihres Austretens aus irgend einer Zusammensetzung auf einander einwirken zu lassen, eines der wichtigsten Erfordernisse der Kunst, chemische Verbindungen zwischen je zwei und mehreren Körpern hervorzubringen.

Entstehung von zusammengesetzten Körpern auf mittelbarem Wege.

Zu den Körpern, welche überhaupt ausschliesslich nur auf mittelbarem Wege hervorgebracht werden, gehören vor Allem die organischen Zusammensetzungen, d. h. die complicirten chemischen Erzeugnisse der organisirten Körper, Pflanzen und Thiere, und die, diesen in der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten ähnlichen Kunstproducte. Nur eine sehr geringe Anzahl von diesen Körpern ist bis jetzt unmittelbar aus den isolirten Bestandtheilen dargestellt worden, sehr viele kennen wir sogar zur Zeit nur als ausschliessliche Erzeugnisse des Organismus, wie z. B. den Rohrzucker, die natürlichen flüchtigen und fetten Oele, die Harze, sehr viele Alkaloide u. s. w. Aber auch im Mineral- oder anorganischen Reiche kommen viele zusammengesetzte Körper vor (so z. B. die meisten Edelsteine), welche entweder der chemischen Zusammensetzung oder auch nur der Form nach künstlich noch nicht hervorgebracht worden sind, weil die Verhältnisse, unter denen sie entstanden oder sich gestaltet haben, uns unbekannt sind, oder nicht zur Verfügung stehen; andere hat man in neuerer Zeit darzustellen gelernt (z. B. den Spinell).

Der fortdauernde Bestand chemischer Zusammensetzungen ist an gewisse Bedingungen geknüpft.

§ 55. Hat die Erzeugung einer chemischen Verbindung stattgefunden, so ist nicht selten deren Fortdauer mit der Fortdauer gewisser Verhältnisse, welche zur Zeit der Entstehung obwalteten, eng verknüpft, so dass mit dem Aufhören dieser Verhältnisse auch die Verbindung aufhört und deren Elemente auseinander- und in neuer Art zusammentreten. So findet das Entstehen und Auftreten vieler Säuren im unneutralisirten Zustande

nur bei Gegenwart von Wasser (z. B. Salpetersäure, Kleesäure, Essigsäure), anderer nur bei Gegenwart wirklicher Basen (z. B. unterschwefelige Säure) statt, und es können die ersteren nur im gewässerten, die letzteren nur im Zustande von Salzen dauernd existiren.

Bei noch anderen Verbindungen ist die Fortdauer an gewisse äussere Temperaturen geknüpft. So können das krystallwasserhaltige Chlornatrium, das flüssige Cyansäurehydrat nur bei Temperaturen unter $0^0$ existiren, darüber verwandelt sich das erstere in Wasser und würfeliges Kochsalz, das letztere in Cyamelid. — Das bei gewöhnlicher Temperatur feste, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Metachloral verwandelt sich in der Hitze in eine ölartige, leichte Flüssigkeit, die nach dem Erkalten flüssig bleibt, mit Aether und Weingeist in jedem Verhältniss sich mischen lässt, aber allmälig in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Die wasserleere Schwefelsäure zerfällt in der Glühhitze in schwefelige Säure und Sauerstoff, das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff. Sehr viele organische Zusammensetzungen, z. B. die verschiedenen Zucker- und Fettarten, viele organische Säuren, verwandeln sich schon bei 120 bis $150^0$ in verschiedene neue Producte ganz anderer Art. Man bezeichnet daher auch diese und andere ähnliche Körper als nicht feuerbeständige oder nicht flüchtige, zum Unterschiede von denen, die durch die Hitze entweder keine Entmischung erleiden, oder, bevor diese eintritt, bei allmäliger Erhitzung in einen Dampf übergehen, aus welchem an kalter Stelle der ursprüngliche Körper unverändert sich regenerirt. Solche Körper werden flüchtige oder verflüchtigbare genannt. Es giebt übrigens auch unter letzteren nur wenige, welche der umwandelnden Einwirkung einer hinreichend hochgesteigerten Temperatur zu widerstehen vermögen. Ist es doch in neuester Zeit gelungen, durch die Hitze des schmelzenden Platins das Wasser in seine Bestandtheile zu zerlegen (vgl. S. 16). Es ist daher wohl denkbar, dass, wie in sehr niederen (vgl. a. a. O.), so auch in für uns unmessbaren hohen Temperaturen keine chemische Verbindung mehr stattfindet, und Körper, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen die stärkste Anziehung zu einander äussern, sich nebeneinander in einem und demselben Raume würden befinden können, ohne auf einander zu wirken. So waren unstreitig die Bestandtheile des Erdkörpers zu einer Zeit, wo er eine ausserordentlich hohe Temperatur besass, in ganz anderer Weise geordnet als gegenwärtig, und möglicherweise mochten viele ursprünglich in Dampfform ausser aller chemischen Verbindung neben einander bestehen, wie zur Zeit noch die wesentlichen Gemengtheile der Atmosphäre, und erst mit dem Sinken der Temperatur trat allmälig Verdichtung und chemische Wechselwirkung ein.

Viele zusammengesetzte Körper sind durch Wärme

Nicht minder als der feurig-flüssige Zustand ist auch der wässerig-flüssige der Umwandlung chemischer Zusammensetzungen in hohem Grade förderlich. Unterschwefeligsaures Silberoxyd, mit Wasser angerührt, verwandelt sich sehr schnell in Schwefelsilber und Schwefelsäure ($AgOS^2O^2 = AgS + SO^3$); cyansaures Kali, in Wasser gelöst, verwandelt sich in zweifach-kohlensaures Kali und Ammoniak ($KO,C^2NO + 3HO = KO2CO^2 + NH^3$); cyansaures Ammoniumoxyd verwandelt sich in Wasser allmälig in Harnstoff ($NH^4O,C^2NO = C^2N^2H^4O^2$).

andere durch Wasser zersetzbar.

§ 56. Ganz besonders sind aber solchen vom Wasser begünstigten Umwandlungen gewisse in Thieren und Pflanzen ausserordentlich verbreitete Producte von sehr complicirter Zusammensetzung unterworfen, welche man gewöhnlich unter dem Namen Proteïn- oder auch albuminöse Substanzen begreift (vgl. § 203 B.). Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, verfallen diese Substanzen einer immer weiter um sich greifenden Umänderung, gehen unter Aushauchung übelriechender Producte in Fäulniss über und lösen sich allmälig vollständig in einfachere Verbindungen (Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff) auf, welche, weil mehrentheils verflüchtigbar, in die Atmosphäre übergehen und hier, wenn sie oxydirbar sind, endlich der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs unterliegen. Sehr merkwürdig ist es hierbei, dass diese Körper den eigenen Entmischungszustand sehr leicht auch auf andere, an und für sich der Fäulniss nicht fähige Stoffe übertragen, wenn sie neben diesen in dem Medium, innerhalb welchem die Fäulniss vor sich geht, sich befinden, und zwar gleichviel, ob sie ursprünglich gleichzeitig vorhanden sind (wie im Traubensafte, im Harn, in der Milch), oder nachträglich zugesetzt werden (wie bei der Bierwürze, der Branntweinmaische). Man nennt solchen secundären Vorgang gewöhnlich Gährung, den dieselbe hervorrufenden Körper Gährmittel oder Ferment, und unterscheidet von ersterer verschiedene Arten, welche nach dem dabei auftretenden wichtigsten oder am meisten in die Sinne fallenden Producte näher gezeichnet werden (Zuckergährung, Weingährung, Milch- und Buttersäuregährung, Brotgährung, Bittermandelöl- und Senfölgährung u. s. w.). Ueberhaupt verdanken wir den verschiedenen Gährungsvorgängen den Besitz sehr vieler Substanzen, welche uns allmälig unentbehrlich geworden sind, und es ist die genaue Erforschung dieser Vorgänge, der verschiedenen Phasen, welche die denselben unterliegenden Materien durchgehen, und der verschiedenen Modificationen, welche sie bei abweichender Art des Ferments und abweichenden äusseren Verhältnissen, besonders in der Temperatur, dem Zutritte oder Abschlusse der Luft, erfahren, für den theoretischen, wie für den ausübenden Chemiker von höchster Wichtigkeit. Sie gewährt dem ersteren nicht selten eine richtige Einsicht in die wahre Zusammensetzungsweise vieler organischer Stoffe (z. B. beim Amygdalin, beim Salicin), und giebt dem letzteren die Mittel an die Hand, mannigfaltige Producte sich zu verschaffen, welche entweder natürlich gar nicht (Weingeist), oder nur in unzureichender Menge (z. B. Traubenzucker) sich vorfinden.

*Was man unter Gährung versteht.*

*Reproduction der Fermente.*

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der in Entmischung begriffenen Gährungserreger oder Fermente besteht darin, dass sie, mit denselben Substanzen, aus denen sie entstehen, oder ähnlichen, welche sich aber noch in unverletztem Zustande befinden, wenn auch in noch so kleiner Menge in Berührung gebracht, in diesen in äusserst kurzer Zeit denselben oder einen ähnlichen Zustand der Entmischung und demnach die eigene Reproduction hervorrufen. Hefe, der Bierwürze zugesetzt, veranlasst in dieser sehr bald weinige Gährung und Hefebildung. Fauliges Blut, mit frischem Blut in Berührung gebracht, veranlasst die Fäulniss des letzteren in viel kürzerer Zeit, als es ohnedem geschehen wäre, ja

sogar unter Verhältnissen, unter denen sie sich ohne solche Berührung nicht gezeigt haben würde, daher die nothwendige grosse Vorsicht beim Seciren von Leichnamen. Aehnlich verhält es sich mit Obst, Fleisch, Eiern u. a., wenn bereits angegangene Stücke mit den übrigen in Berührung bleiben.

Die atmosphärische Luft leitet in vielen Fällen die Fäulniss ein.

Einen ganz besondern Einfluss auf das Beginnen der Entmischung bei fäulnissfähigen Substanzen hat nächst der Feuchtigkeit noch die Luft oder richtiger der atmosphärische Sauerstoff. Alle Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten, so wie mit Wasser durchdrungene Theile von Pflanzen und Thieren, welche mit der Luft in Berührung, wenn auch nur vorübergehend, gebracht werden, nehmen Sauerstoff daraus auf; die Entmischung, welche bei ursprünglichem Ausschluss der Luft entweder gar nicht oder erst nach viel längerer Zeit eingetreten sein würde, wird hierdurch eingeleitet und dauert in den meisten Fällen auch dann fort, wenn nachher die Luft ausgeschlossen wird. Dagegen heben die Entziehung von Wasser (durch Auspressen, Trocknen), Frostkälte, eben so Siedehitze den Entmischungsprocess auf. Auf der ersteren Thatsache beruht unter anderen die Fabrication der Dauer- oder Presshefe, auf der zweiten die Nützlichkeit der Eiskeller zur Aufbewahrung von Wildpret, die Conservirung von in Eis eingeschlossenen Thierleibern durch Jahrtausende; durch die dritte endlich wird, bei gleichzeitigem Ausschluss der Luft, die Wirksamkeit des Appert'schen Verfahrens zur jahrelangen Conservirung von Nahrungsmitteln, die unter den gewöhnlichen Verhältnissen so leicht dem Verderben unterliegen, bedingt. Ausserdem kommt aber auch gewissen ponderabilen Stoffen eine fäulnisswidrige (antiseptische) Wirksamkeit zu, wovon man nicht selten in der Haushaltung, der Technik und Industrie Anwendung macht, so dem Salz (daher das Einsalzen und Einpökeln), dem Zucker (daher das Candiren), dem Kreosot, der Carbolsäure, oder überhaupt den brenzlichen Stoffen (daher das Räuchern), der Salicylsäure, dem Quecksilberchlorid, daher dessen Anwendung zur Conservirung des Holzes (Kyanisiren), der Leichname (Einbalsamiren). Die letztere Substanz ist übrigens ein sehr starkes Gift und erfordert demnach grosse Vorsicht; sie wurde zuerst von dem Engländer Kyan zu solchem Zwecke in Anwendung gebracht, daher die obige Bezeichnung.

Wie man der Fäulniss entgegenwirkt.

Contagien.

Wenn, wie wohl zuweilen der Fall, die Wirksamkeit gewisser Fermente eine so weit greifende ist, dass sie in anderen Körpern auch unter Verhältnissen eine Entmischung hervorrufen, wo solche normaler Weise nicht eintreten würde, so nennt man sie Contagien oder auch Ansteckungsstoffe. Das Blattercontagium, das sogenannte Wurst- und Käsegift, das kranke thierische Blut, die Leichenjauche sind Stoffe der Art, und die Infection durch dieselben hat nicht selten für den Inficirten die schlimmsten Folgen nach sich gezogen. Chlor ist aber das kräftigste Zerstörungsmittel aller dieser Contagien, daher die Anwendung von Chlorwaschungen und Chlorräucherungen.

Das Auftreten von Organismen in faulenden Substanzen.

Die Stätte oder der Herd, innerhalb welchem die Fäulniss oder Gährung vor sich geht, zeigt sich gewöhnlich besonders günstig für die Entwickelung der in der Luft schwebenden Keime gewisser niederer Organismen, als Pilze, Infusorien u. dgl., weswegen auch diese an solcher

Stätte gewöhnlich sehr bald und in ausserordentlicher Menge zum Vorschein kommen. Es ist aber eine Verkennung und falsche Auslegung des thatsächlichen Vorganges gewesen, wenn in früherer Zeit Gährung und Fäulniss als Erzeuger dieser Organismen (*Generatio spontanea seu aequivoca*) bezeichnet wurden.

Im Verlaufe der letzten Jahre hat Dr. O. Brefeld eine Reihe höchst mühvoller und gewissenhafter Untersuchungen über Gährungsvorgänge ausgeführt, deren Ergebnisse ein durchaus neues Licht über einen der wichtigsten dieser Processe, nämlich über die Alkoholgährung, verbreiten (vgl. Verhandl. der physik.-medic. Gesellschaft zu Würzburg 1873 und 1874, ferner „Landwirthschaftl. Jahrb. IV).

# II.

# ANGEWANDTE CHEMIE.

# A. Ametalle.

---

## 1. Sauerstoff.

O = 8 oder 16.

(*Oxygenium.*)

§ 57. Das mit dem Namen Sauerstoff bezeichnete chemische Element, von dessen Vorkommen, Darstellung im isolirten Zustande und allgemeinen Verhältnissen das in pharmaceutischer Beziehung Wissenswürdigste bereits im ersten Theile § 8 u. ff. ausführlich abgehandelt worden, zeigt ebenfalls die im § 53 besprochene Erscheinung, welche man mit dem Namen Allotropie belegt hat. Der Sauerstoff kann nämlich durch gewisse Einflüsse in einen Zustand versetzt werden, in welchem derselbe mit einer Wirksamkeit begabt ist, welche die des atmosphärischen Sauerstoffs und ebenso die des aus Quecksilberoxyd, Manganhyperoxyd, chlorsaurem Kali u. s. w. abgeschiedenen Sauerstoffs weit übertrifft und der Wirksamkeit des nascirenden Sauerstoffs sehr nahe kommt, dieselbe sogar in manchen Fällen noch überragt. Die Vorgänge, unter deren Einflusse solche Umwandlung stattfindet, sind theils chemischer, theils elektrischer Art. In keinem Falle ist aber die Umwandlung eine vollständige, sondern das umgewandelte Gas findet sich immer mit einer übergrossen Menge unveränderten Gases vermengt. Wie gering aber auch die Menge des ersteren im Verhältnisse zu letzterm sei, so reicht sie doch aus, um dem Gemenge den charakteristischen Geruch zu ertheilen, welcher vor allen andern Reactionen das allotropische Sauerstoffgas auszeichnet, daher auch der dem letztern von Schönlein gegebene Name Ozon (von ὄζω ich rieche). Allo- tropischer Sauerstoff.

Die Erzeugung von Ozon auf chemischem Wege findet unter anderem statt: Wenn frischgeglühetes Baryumhyperoxyd in kleinen Stücken und allmälig in die 3fache Menge reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen, wobei das Gefäss (ein kleiner runder Glaskolben mit Tubus und eingeschliffenem Glasstöpsel und mit einem angeschmolzenen seitlichen Gasabführungsrohr) durch Umgeben mit warmem Wasser mässig erwärmt werden kann, und das austretende Gas unter Wasser aufgesammelt wird. Bei Anwendung von 6 Grm. Hyperoxyds können nahehin 200 K.-C. stark riechenden Gases gewonnen werden. Dasselbe, d. h. die Erzeugung ozonhaltiger Luft, findet statt, wenn feuchte atmosphärische Luft sehr langsam durch eine etwa 1 Meter lange und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Centim. weite Glasröhre, worin feuchte Phosphorstangen mit reiner Oberfläche einzeln eingelegt sind, strömen gelassen und nach dem Durchgang durch eine oder mehrere Bunsen'sche Waschapparate (alle Verbindungsmittel aus Kautschuck müssen hierbei vermieden werden; am besten bedient man sich durchbohrter Korkstöpsel, welche mit Paraffin durchtränkt sind) unter Wasser in einen Ballon aufgefangen wird.

Durch elektrische Einflüsse wird Ozon erzeugt, wenn Wasser, dem $\frac{1}{5}$ von conc. Schwefelsäure beigemischt ist, durch Einwirkung einer kräftigen Bunsen'schen oder Grove'schen Batterie elektrolysirt und das am positiven Pol auf-

tretende Sauerstoffgas besonders aufgefangen wird. Das Gas zeigt sich, wie leicht am Geruche erkennbar, in hohem Grade ozonhaltig, doch immerhin schwächer als bei Anwendung von Baryumhyperoxyd und Schwefelsäure. — Ein noch ozonreicheres Gas dagegen wird durch Elektrisirung reinen Sauerstoffgases gewonnen, unter Benutzung des von Babo (Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplement 2. S. 265) oder des von Houzeau (vgl. Ch. Centralbl. 1870. S. 438) beschriebenen Apparats. Letzterer erzeugte auf diese Weise ein Sauerstoffgas, welches im Liter bis 120 Milligrm. Ozon enthielt. — Der durch Reagentien zuweilen nachweisbare Ozongehalt der atmosphärischen Luft dürfte wohl ebenfalls seine Entstehung elektrischen Vorgängen verdanken, doch dürfte dessen Nachweisung hier häufig auf Täuschung beruhen, da das iodkaliumhaltige Stärkepapier, dessen man sich mehrentheils zu solcher Nachweisung bedient, auch durch die Anwesenheit geringer Spuren von salpetriger Säure eine ähnliche Reaction wie durch Ozon erleidet.

Das Ozon ist, wie bereits erwähnt, durch den eigenthümlichen Geruch, welcher auch bei millionfacher Verdünnung mit Luft noch deutlich erkennbar ist, ferner durch eine kräftige oxydirende Wirksamkeit charakterisirt, und zwar auch in solchen Fällen, wo reines und auch atmosphärisches Sauerstoffgas sich unthätig zeigen. — Es wird von reinem Wasser absorbirt, wenn ozonreiches Sauerstoffgas mit Wasser, welches vorgängig durch längeres Durschströmen von reinem Sauerstoffgase von aller atmosphärischer Luft befreit worden, geschüttelt wird. Das beobachtete Maximum beträgt nach Em. Schöne (Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873. S. 1225) nahehin 2 Centigr. im Liter. Doch erfordert die Herstellung solcher verhältnissmässig concentrirten Lösung neben guten Apparaten auch grosse Um- und Vorsicht in der Ausführung, daher auch das auf dem Wege des Handels acquirirte zu Heilzwecken bestimmte sogenannte Ozonwasser von sehr wechselnder Güte, somit auch von unzuverlässiger Wirksamkeit sich ergiebt.

Prof. L. Carius in Marburg berichtet über ein ihm von der Firma Krebs, Kroll & Co. in Berlin zur Untersuchung übersandtes Ozonwasser Nachstehendes: Das Wasser war in mit Glasstöpseln dicht verschlossenen Gefässen enthalten, war farblos und zeigte stark den eigenthümlichen phosphorischen Geruch des Ozons. — Aus einer Lösung von Iodkalium schied es Iod ab, so dass die Mischung nach Zusatz von Stärkekleister tief dunkelblau sich färbte. Auch iodkaliumhaltiges Stärkepapier wurde beim Hineinhalten in die Luft oberhalb des Ozonwassers rasch gebläut. — Mit einer Thalliumoxydullösung versetzt, schied es nach einiger Zeit braunes Thalliumoxyd ab. Auch wurde ein von einer Lösung des genannten Oxyduls durchtränkter Papierstreifen in der Luft über dem Ozonwasser gebräunt. Aehnlich verhält sich mit schwefelsaurer Manganoxydullösung getränktes Papier, ebenso bleiisches Papier; Schwefelbleipapier und Indigopapier dagegen wurde gebleicht. — Eingetauchtes blaues Lackmuspapier zeigte nach kurzer Weile eine gelblichröthliche Färbung, war aber nach 15 Minuten vollständig entfärbt. — 100 K.-C. von dem Wasser mit reinem Aether und etwas rothem chromsaurem Kali geschüttelt, veranlasste keine wahrnehmbare blaue Färbung (Abwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd, vgl. § 58). — Blattsilber zerfiel in dem Ozonwasser innerhalb drei Tagen langsam zu schwarzem Silberhyperoxyd.

Prof. Carius hat alle diese Reactionen auch an einem durch Elektrisation selbst bereitetem Ozonwasser constatirt, auch dasselbe quantitativen Bestimmungen unterworfen und in drei Versuchen den Ozongehalt = 0,0109; 0,0091 und 0,0083 Grm. in 1000 K.-C. (1 Liter) gefunden. Die Bestimmung selbst geschah auf die Weise, dass er dem Wasser Iodkaliumlösung zusetzte, das durch das Ozon daraus abgeschiedene Iod nach Bunsen's Verfahren mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron bestimmte und daraus den Gehalt an Ozon berechnete. (Vgl. a. a. O. 1872, S. 520 u. 1873, S. 806.) — Auch Em. Schöne hat mit selbst bereitetem Ozonwasser ähnliche Prüfungen unternommen (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 171, S. 87—109) und dabei auch die grosse Veränderlichkeit guten Ozonwassers bei längerer Aufbewahrung constatirt, wodurch die so abweichenden Resultate welche, andere Experimentatoren bei der Untersuchung käuflichen Ozonwassers erhielten, sich leicht erklären (vgl. Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 1873, S. 695 u. Arch. d. Pharm. B. 201, S. 563). Doch weist auch das Auffinden durchaus fremder Gemengtheile, als Chlor, unterchlorige Säure, salpetrige Säure, in mehreren von diesen Präparaten auf ganz verschiedene Proceduren bei der Bereitung hin (vgl.

Pharm. Centralh. 1872, S. 2, 32 u. 67. 1873, S. 193 u. 218. Repert. d. Pharm. B. XXI., S. 51 u. 181).

Der sogenannte Ozonäther, von Dr. Richardson als Luftreinigungsmittel empfohlen, enthält kein Ozon, wohl aber Wasserstoffhyperoxyd. Man erhält solche Lösung, wenn man hydratisches Baryumhyperoxyd in einem Glaskölbchen mit Aether übergiesst, nach und nach in kleinen Antheilen sehr verdünnte reine Salzsäure zutröpfelt, von Zeit zu Zeit das Kölbchen in kaltes Wasses taucht, den Inhalt durch einander schüttelt und schliesslich dann durch ruhiges Hinstellen den Aether sich auf der dabei gebildeten conc. Chlorbaryumlösung absondern lässt. Mittelst einer Pipette oder eines kleinen mit Hahn versehenen Scheidetrichters wird die aetherische Flüssigkeit abgesondert. Dass Wasserstoffhyperoxyd darin enthalten ist, kann man leicht durch eine Lösung von Chromsäure nachweisen, welche damit geschüttelt eine indigblaue Farbe annimmt in Folge Bildung von Ueberchromsäure (vgl. Wittstein's Vierteljahrsschr. B. XX, S. 454).

Gewisse ätherische Oele, z. B. Terpentinöl, ätherisches Mandelöl, der Luft ausgesetzt, absorbiren, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichts, Sauerstoffgas, ohne anfänglich davon oxydirt zu werden, und verwandeln es in activen Sauerstoff. Sie zeigen nun eine Zeitlang ähnliche oxydirende Wirkungen wie das ozonisirte Sauerstoffgas.

Manche Hyperoxyde scheinen, ihrem chemischen Verhalten nach, einen Theil ihres Sauerstoffs in dem Zustande von activem Sauerstoff zu enthalten. Schönbein unterscheidet aber in dieser Beziehung zwei verschiedene Gruppen von Hyperoxyden und demnächst auch zwei verschiedene Arten von activem Sauerstoff (Ozon und Antozon), aus deren wechselseitiger Durchdringung gewöhnlicher, also inactiver Sauerstoff hervorgeht. Zu der einen Gruppe dieser Hyperoxyde gehört zunächst das Wasserstoffhyperoxyd, welches bereits 1818 von Thénard entdeckt wurde.

---

§ 58. Das Wasserstoffhyperoxyd = $HO^2$ wird mittelst Baryumhyperoxyds bereitet, indem man letzteres durch eine wässrige Lösung von Fluorwasserstoffsäure oder von Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Es entsteht unlösliches Fluorbaryum oder Kieselfluorbaryum und Wasserstoffhyperoxyd, welches in Wasser gelöst bleibt. Wird anstatt der genannten Säuren Chlorwasserstoffsäure angewandt, so enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Chlorbaryum in Lösung. Fügt man nun zu letzterer behutsam verdünnte Schwefelsäure, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, während die Flüssigkeit nun neben Wasserstoffhyperoxyd auch freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Durch Hinzufügen von mit Wasser zerrührtem Baryumhyperoxyd entsteht abermals Chlorbaryum und die Flüssigkeit wird reicher an Wasserstoffhyperoxyd. Schliesslich kann die chlorwasserstoffhaltige Lösung des letzteren im luftverdünnten Raume über Aetzkalk verdunstet werden. Es bleibt nun eine syrupige, schwere, farblose Flüssigkeit zurück. Diese besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geschmack, bleicht und zerstört farbige organische Stoffe und wirkt überhaupt als kräftiges oxydirendes Agens. In Berührung mit den höheren Oxyden des Mangans, Bleies, Nickels, Cobalts, Silbers, Wismuths, Chroms u. a. wird das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, indem es die Hälfte seines Sauerstoffs entlässt. Gleichzeitig wird aber auch aus dem Metallhyperoxyd ebensoviel Sauerstoff frei, und beide Arten von Sauerstoff vereinigen sich, wie Schönbein annimmt, im Entbindungsmomente zu gasförmigem gewöhnlichen Sauerstoffe. Die Hyperoxyde der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zeigen ein solches Verhalten nicht, wie schon aus der Bereitungsweise des Wasserstoffhyperoxydes hervorgeht. Diese Hyperoxyde der Alkalimetalle reihen sich vielmehr dem Wasserstoffhyperoxyde an, während die vorhergenannten der andern Gruppe angehören, deren Glieder sich ausserdem noch von den ersteren wesentlich darin unterscheiden, dass sie, mit Chlorwasserstoffsäure in Wechselwirkung gesetzt, Chlor daraus entbinden, was mit den Hyperoxyden der Alkalimetalle in gleicher Weise nicht der Fall ist. — Eine verdünnte wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd kann auf die Weise leicht hergestellt werden, dass man einen raschen Strom reinen Kohlensäuregases durch destillirtes Wasser leitet, worin man von Zeit zu Zeit fein zerriebenes Baryumhyperoxyd einträgt. Der dabei erzeugte kohlensaure Baryt wird absetzen gelassen und schliesslich die klare Flüssigkeit davon abgegossen (Duprey). Wasserstoffhyperoxyd.

Zum Nachweisen von Wasserstoffhyperoxyd in wässriger Lösung, auch sehr verdünnter, besitzen wir mehrere nach dieser Richtung hin sehr empfindliche Reagentien, so I. Chromsäurelösung, II. iodkaliumhaltige Stärkelösung, III. ammoniakalische Silberoxydlösung, endlich IV. schwefelsaure Titansäurelösung.

a) Wird zu einer wässrigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd von einer wässerigen Lösung von Chromsäure geträufelt, so färbt sich die Mischung durch Bildung von Ueberchromsäure blau, wird nun diese letztere mit Aether geschüttelt, so geht der blaue Körper in den Aether über, welcher nun blau gefärbt aufschwimmt (Schönbein).

b) Setzt man zu einem Wasser einige Tropfen iodkaliumhaltige Stärkelösung und unmittelbar darauf einen oder zwei Tropfen einer Eisenoxydulsalzlösung oder ein Krystallfragment solchen Salzes, so färbt sich das Wasser, falls es selbst nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd enthält, mehr oder weniger dunkelblau (Schönbein).

c) Giebt man zu einem wasserstoffhyperoxydhaltigen Wasser einige Tropfen von einer Lösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak, in welcher jedoch keine Spur freien Ammoniaks enthalten sein darf, und erhitzt die Mischung zum Sieden, so entsteht augenblicklich eine starke Trübung in der Flüssigkeit, in Folge einer Abscheidung fein zertheilten grauen Silberstaubes (A. Böttger).

d) Wird zu einer wässerigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd etwas von einer schwefelsauren Titansäurelösung gegeben, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe bis orange Färbung an, je nach deren Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd (Schöne).

Zur Herstellung eines nach der genannten Richtung hin sehr wirksamen Reagens giebt Böttger nachstehende Vorschrift: man bereite sich eine Auflösung von geglühter Titansäure in conc. Schwefelsäure in der Siedehitze und schütte nach erfolgter Auflösung die saure Flüssigkeit in eine grössere Menge kalten Wassers; dadurch scheidet sich Titansäurehydrat ab, welches nun in verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen mit Leichtigkeit sich löst und das in Rede stehende Reagens repräsentirt.

## 2. Fluor.

F = 19.0.

(*Fluorium.*)

Vorkommen des Fluors.

§ 59. Der Name ist hergenommen vom Flussspath, einem häufig vorkommenden späthigen Mineral, welches bei gewissen hüttenmännischen Arbeiten als flussbeförderndes Mittel (daher auch die Benennung) benutzt wird. Der Flussspath selbst besteht im Wesentlichen aus Fluorcalcium (CaF). Das Fluor ist aber bis dahin weder aus diesem noch aus anderen Fluormetallen rein abgeschieden worden; immer geht es bei seinem Austritte aus irgend einer Verbindung eine neue ein, sei es nun mit dem einen oder dem andern Bestandtheile des zur Zerlegung angewandten Agens, wie bei der Behandlung von Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit der Substanz des Gefässes, innerhalb welchem die Zerlegung geschieht, und welches dadurch zerstört wird, daher auch der diesem Elemente von Ampere beigelegte Name Phthor (von φθόριος, zerstörend). Neuerdings will Fremy durch Elektrolyse von wasserleeren Fluormetallen, namentlich Fluoralkalimetallen, welche in einem Platingefässe im feurig-flüssigen Flusse erhalten werden, ebenso auch durch Glühen von Fluorcalcium in trockenem Sauerstoff- oder Chlorgas das Fluor isolirt haben. Es ist nach seiner Angabe ein riechendes Gas, welches das Glas ätzt, wogegen jedoch ältere und neuere Erfahrungen (Journ. f. pr. Chem. B. 85. S. 75) sprechen, das Wasser zerlegt, aus den Iodmetallen Iod abscheidet und das Platin angreift, welches letztere Verhalten die längere Dauer des Versuchs zur Isolirung des Fluors hindert. Natürlich findet sich das Fluor ausser im Flussspathe noch in manchen andern Mineralien, so im Kryolith, einer Verbindung von Fluornatrium mit Fluoraluminium, und im Topas

einer Verbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurem Aluminiumoxyd. Das Fluorcalcium selbst findet sich übrigens auch in geringer Menge in den thierischen Knochen, besonders im Schmelz der Zähne, vor.

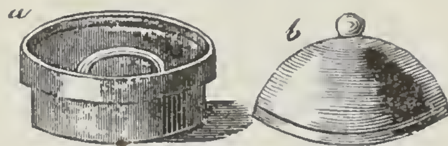
Fluorverbindungen.

Von künstlichen Fluorverbindungen sind besonders die Fluorwasserstoffsäure (*Fluoridum hydricum s. Acidum fluohydricum*), gewöhnlich auch Flusssäure (*Acidum fluoricum*) genannt, und deren Verbindung mit Fluorkiesel, die Fluorkiesel-Fluorwasserstoffsäure (*Fluoridum hydro-silicicum*), gewöhnlich Kieselfluorwasserstoffsäure (*Acidum fluohydrico-silicicum*) genannt, in chemisch-technischer und chemisch-analytischer Beziehung wichtig.

Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure oder das Wasserstofffluorid, HFl, entsteht sehr leicht bei gelindem Erwärmen von fein gepulvertem Flussspathe (Fluorcalcium) oder besser Kryolith ($3NaFl,Al^2Fl^3$) mit concentrirter Schwefelsäure, wobei der Vorgang im ersten Falle der Gleichung $CaFl + HOSO^3 = CaOSO^3 + HFl$, im zweiten der Gleichung $3NaFl,Al^2Fl^3 + 6HOSO^3 = 3NaOSO^3,Al^2O\ 3SO^3 + 6HFl$ entspricht. Das Fluormetall wird mit der Schwefelsäure zu einem dünnen Breie angerührt. Der Fluorwasserstoff entweicht als Gas und wird in Wasser, worin es sehr löslich ist, aufgefangen. Die Operation muss in einem Destillationsapparate aus Blei ohne Zinnlöthung und mit Gasausführungsrohre aus Platin vorgenommen werden, da die Fluorwasserstoffsäure alle Gefässe, in deren Zusammensetzung Kieselsäure eingeht, zerstört. In Ermangelung des obengenannten Destillationsapparates kann auch der durch Fig. 51 dargestellte benutzt werden. Derselbe besteht in einer etwas tiefen bleiernen Schaale *a* mit rinnenförmigem Rande und gewölbtem Deckel *b*. Man schüttet feingepulverten Flussspath in die Schaale, giesst soviel concentrirte (sogenannte englische) Schwefelsäure, als zur Bildung eines dünnen Breies durch Umrühren mit einem Bleistab erforderlich, hinzu, setzt dann einen ebenfalls aus Blei gefertigten Dreifuss hinein und auf diesen eine bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Platinschaale. Man setzt den Deckel auf und stellt die Schaale auf mässig erwärmten Sand. Nach mehreren Stunden und nachdem der gesammte Apparat wieder erkaltet ist, hebt man den Deckel ab, giesst den Inhalt der Platinschaale schnell in eine bereit stehende Flasche aus Gutta-Percha, füllt erstere von Neuem mit Wasser und verfährt wieder wie vorher, bis man die der Menge der angewandten Materialien angemessene Menge flüssiger Säure gewonnen hat. Die Flasche aus Gutta-Percha wird durch die wässerige Fluorwasserstoffsäure nicht merklich angegriffen. Man kann auch ein Glasgefäss benutzen, welches im Innern mit überschmolzenem Bernsteincolophonium überdeckt ist und mit einem Stöpsel aus Paraffin oder Gutta-Percha verschlossen wird. Sowohl bei der Bereitung als bei der Handhabung hat man aber jedenfalls darauf zu sehen, nicht mit entblössten wunden Händen zu operiren, weil sonst die Dämpfe und ebenso die saure Flüssigkeit in den davon berührten Wunden lange andauernde Schmerzen hervorrufen. In ähnlicher Weise lassen sich die alkalischen Fluormetalle (Fluorkalium, Fluornatrium, Fluorammonium) bereiten, von denen in neuerer Zeit in der Photographie Anwendung gemacht wird. Man hat nur nöthig, anstatt Wasser, eine concentrirte Lösung des betreffenden Alkalis in die Platinschaale zu giessen. Zur Gewinnung von Fluorammonium wendet man jedoch grob gepulvertes kohlensaures Salz an, welches man vorher mit etwas stärkster Ammoniakflüssigkeit angefeuchtet hat.

Fig. 51.




Anwendung der Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure ist besonders durch ihr Verhalten zur Kieselsäure ($SiO^3$), gleichviel freien oder gebundenen, ausgezeichnet, welche dadurch unter Bildung von Wasser in Fluorkieselsäure verwandelt wird, nämlich: $SiO^3 + 3HFl = 3HO + SiFl^3$. Man benutzt die Flussäure daher

a) technisch: um auf Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer oder andere graduirte Glasröhren die Theilung aufzutragen. Gewöhnlich wendet man zu diesem Behufe die gasförmige Säure an. Man übergiesst in einem rinnenförmigen Bleikasten, welcher auf zwei auf die hohe Kante gestellten Ziegelsteinen ruht, fein gepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt den Inhalt, indem man mit einer brennenden

Weingeistlampe darunter hin- und herfährt. Den zu ätzenden Gegenstand, welcher mit Kupferstecherfirniss oder auch nur mit Wachs überzogen und an den zu ätzenden Stellen mit dem Stichel davon befreiet ist, setzt man der Einwirkung der sauren Dämpfe aus.

b) analytisch, und zwar 1) um durch ihre Entstehung die Gegenwart eines Fluormetalls zu erkennen — man übergiesst zu diesem Zwecke eine kleine Menge von dem zu prüfenden Körper in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure, legt auf den Tiegel eine Glasplatte, die mit einem Wachsüberzuge versehen ist, worin man Schriftzüge gemacht, und erwärmt dann den Tiegel mittelst einer Spirituslampe sehr gelinde. Darauf lässt man den Tiegel erkalten und wischt nach Erwärmung der Platte das Wachs von derselben ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in das Wachs gemacht waren, bemerkt man nun eine Aetzung des Glases, und zwar besonders deutlich beim Anhauchen desselben; 2) um kieselsaure Verbindungen behufs ihrer quantitativen Zerlegung aufzuschliessen, indem man zu dem Ende den höchst fein zerriebenen Körper in einer Platinschaale mit etwas concentrirter Schwefelsäure anrührt und darauf in dem Apparate Fig. 51 der Einwirkung von Flusssäuredämpfen aussetzt. Die Flusssäuredämpfe werden von dem Inhalt der Platinschaale absorbirt und wirken nun auf die kieselsaure Verbindung zerlegend und auflösend ein. Die Kieselsäure wird in Fluorkiesel verwandelt, welcher gasförmig durch die Fugen des Apparats entweicht.

Bereitung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird gewonnen, indem man in eine geräumige tubulirte Retorte von etwas starkem Glase zunächst reine concentrirte Schwefelsäure und darauf von einem Gemenge aus 3 Th. gepulvertem Quarz oder 5 Th. gepulvertem Glase und 5 Th. Flussspath so viel einträgt, dass das Ganze einen Brei bildet, und nun die Retorte im Drahtnetze über der Weingeistlampe erwärmt, nachdem man die Retorte mit einem vollkommen trockenen zweischenkeligen Rohre verbunden, dessen vertikaler Schenkel innerhalb eines weiten Setzkolbens, worin etwas destillirtes Wasser sich befindet, ausmündet, ohne jedoch das Wasser zu berühren. In Folge der zwischen dem Flussspath, dem Quarz und dem Schwefelsäurehydrat eintretenden Reaction entsteht schwefelsaurer Kalk, welcher in dem Kolben zurückbleibt, und Fluorkieselsäure ($SiO^3 + 3CaFl + 3HOSO^3 = 3(CaOSO^3HO) + SiFl^3$), welche gasförmig entweicht und vom Wasser absorbirt wird. Hier geht abermals eine Reaction vor sich und zwar zwischen je drei Aequivalenten Wasser und Fluorkiesel, indem von diesem letzteren $\frac{1}{3}$ in Kieselsäure, welche gallertartig sich absondert, und in Fluorwasserstoff zerfällt, welcher mit den übrigen $\frac{2}{3}$ des Fluorkiesels zu Fluorkieselwasserstoffsäure sich verbindet (nämlich: $3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HFl2SiFl^3$) und in dem übrigen Wasser gelöst bleibt. Der Kolben muss von Zeit zu Zeit gerüttelt werden, um den Kieselsäureüberzug zu durchbrechen, wobei jedoch sorgfältig darauf zu sehen, dass das gasausführende Rohr nicht mit der Flüssigkeit in Berührung komme, gegenfalls es sich leicht durch Kieselsäurehydrat verstopfen könnte. Wenn man sich in Besitz des S. 101 beschriebenen Bleiapparates (Fig. 51) befindet, ist es vortheilhaft, dieses Kieselsäurehydrat nicht zu trennen, sondern es ebenfalls in Kieselfluorwasserstoffsäure zu verwandeln, indem man die trübe Flüssigkeit in einer Platinschaale in dem genannten Apparate portionweise der Einwirkung von Fluorwasserstoffdämpfen aussetzt. Diese letzteren werden von der Flüssigkeit absorbirt und lösen die abgeschiedene Kieselsäure zu Kieselfluorwasserstoffsäure auf.

Anwendung der Fluorkieselwasserstoffsäure.

Die mittelst eines leinenen Seihetuches vom Kieselsäurehydrat getrennte Kieselfluorwasserstoffsäurelösung ist eine wasserklare Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, welche in Glasgefässen aufbewahrt werden kann, ohne dieselben bedeutend anzugreifen.*) In Platinagefässen erwärmt, wird sie zersetzt, zuerst entweicht Fluorkiesel, der Rückstand wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure

*) Dieser Uebelstand kann überhaupt, nach Stolba's Angabe, vollständig beseitigt werden, indem man der möglichst concentrirten Säure das halbe Volum starken Weingeistes zusetzt, die Mischung darauf 24 Stunden stehen lässt und dann von der geringen Menge abgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt.

und verdampft endlich ebenfalls. Daher greift die Säure beim Verdunsten in Glasgefässen das Glas an. Die Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt die meisten Sauerstoffsalze, deren Säure sie frei macht, und mit deren Base sie sich zu einem fluorkieselsauren Salze umsetzt, z. B. $3KOClO^5 + 3HFl2SiFl^3 = 3KFl2SiFl^3 + 3HO + 3ClO^5$. Das Kalium- und Natriumsalz sind unlöslich, daher die Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure zur Trennung gewisser Säuren, z. B. Chlorsäure, aus ihren Verbindungen mit Kali und Natron. — Das Baryumsalz ist ebenfalls unlöslich, nicht aber das Strontium- und Calciumsalz, daher die chemisch-analytische Anwendung zur Unterscheidung der Baryumsalze von dem Strontium- und Calciumsalze. — Die fluorkieselsauren Fluoralkalimetalle geben in der Hitze Fluorkiesel ab und hinterlassen reines Fluoralkalimetall.

## 3. Schwefel.

S = 16 oder 32.

(*Sulfur.*)

§ 60. Die Entdeckung des Schwefels und der Ursprung seines Namens gehört den ältesten Zeiten an, was schon daraus erklärlich ist, dass er in reiner, sinnlich leicht wahrnehmbarer Form (gediegener Schwefel) im Mineralreiche sehr verbreitet und durch seine Brennbarkeit und die dessen Verbrennung begleitenden eigenthümlichen Erscheinungen ausgezeichnet charakterisirt ist. Der gediegene Schwefel findet sich vor als Auswürfling von Vulkanen, besonders im südlichen Italien und Sicilien, ferner in verschiedenen Gesteinen im Flötzgebirge (im Kalkstein, Gyps, Mergel) Körner, Knollen und Nester bildend. Noch häufiger aber wird der Schwefel im Zustande chemischer Verbindung angetroffen, so mit Metallen (Kiese, Glanze, Blenden), mit Sauerstoff als Schwefelsäure im Zustande von Schwefelsäuresalzen, theils zu Gebirgen abgelagert (Gyps, Schwerspath), theils in Wasser gelöst (Bittersalz-, Glaubersalzquellen), endlich in Pflanzen und Thieren als Bestandtheil gewisser organischer Verbindungen, so der albuminösen, Leim- und Hornsubstanzen, ferner der Galle, gewisser ätherischer Oele (Knoblauchöl, Senföl u. a.). Vorkommen des Schwefels.

Den freien Schwefel erkennt man leicht an der Farbe und dem Verhalten beim Erhitzen an der Luft auf der Kohle oder einem Porcellanscherben: er schmilzt, entzündet sich, brennt mit blauer Flamme und stösst dabei Dämpfe von unangenehmem stechenden und reizenden Geruche (schwefelige Säure) aus. Aehnlich verhalten sich auch gewisse Schwefelmetalle (z. B. Schwefelquecksilber), andere geben zwar keine blaue Flamme, wohl aber schwefelige Säure, welche besonders dann leicht erkenntlich ist, wenn man die Probe in einer etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linie weiten, an beiden Enden offenen und etwas schräg gehaltenen Glasröhre erhitzt — die schwefelige Säure entweicht nach oben und kann sowohl durch den Geruch, als auch durch einen Streifen feuchten Fernambukpapiers oder in Iodsäurelösung getauchten gestärkten Papiers, welche man in die obere Mündung der Röhre hält, erkannt werden. Das Fernambukpapier wird durch die schwefelige Säure gebleicht, das iodsäurehaltige gestärkte Papier wird gebläuet. Gewisse Schwefelmetalle (Schwefelzink, Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelcadmium, Schwefelmangan) entwickeln beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure und gelinden Erwärmen Schwefelwasserstoffgas, welches leicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Endlich können alle Schwefelmetalle überhaupt als solche dadurch erkannt werden, dass man sie mit dem Vielfachen eines Gemenges aus gleichviel trockenem kohlensauren und salpetersauren Natron mischt und glüht, wodurch schwefelsaures Natron entsteht. Man kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und prüft mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum — wenn Schwefel vorhanden gewesen war, so entsteht ein reich- Erkennung des Schwefels in Schwefelmetallen.

Erkennung in organischen Körpern. licher weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. — In organischen Substanzen ermittelt man den Schwefel ebenfalls am sichersten, wenn man erstere der Einwirkung solcher Agentien unterwirft, die den Schwefel, wenn er vorhanden, zu Schwefelsäure oxydiren. Dies geschieht sehr leicht durch Schmelzen einer sehr kleinen Probe von dem organischen Körper mit etwa dem 20fachen einer Mischung aus gleichen Theilen kohlensauren und salpetersauren Natrons in einem kleinen Tiegel. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht, filtrirt und das Filtrat mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum geprüft. Wenn die fragliche Substanz flüchtig ist, z. B. ätherisches Oel, so muss die Oxydation auf die Weise ausgeführt werden, dass man die Substanz in sehr kleinen Portionen in schwefelsäurefreie rauchende Salpetersäure einträgt, darauf die Mischung mit Wasser verdünnt, mit einem Uebermaass von reinem kohlensauren Natron versetzt, abdunsten lässt, den Rückstand glüht und darauf, wie im Vorhergehenden angegeben, verfährt.

Quantitative Bestimmung des Schwefels. Die quantitative Bestimmung des Schwefels geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt, dessen Zusammensetzung = $BaOSO^3$ = 116,5, folglich $\frac{116,5}{16}$ = 7,281, d. h. jedwede Menge schwefelsauren Baryts giebt durch Division mit 7,281 die entsprechende Menge Schwefel.

Gewinnung des Schwefels. Man gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen oder Destilliren des mit erdigen Theilen gemengten vulkanischen Schwefels aus irdenen Krügen (Rohschwefel; der noch wenig Schwefel enthaltende Destillationsrückstand wurde früher unter dem Namen Rossschwefel, *Sulfur caballinum*, in der Thierarzneikunde gebraucht, ist aber gegenwärtig mit Recht obsolet), ebenso auch, obwohl seltener, durch Abtreiben aus Schwefelkies ($FeS^2$, welches in der Hitze in Schwefel und ein schwefelärmeres Schwefeleisen zerfällt) aus konischen irdenen Röhren und Auffangen des abfliessenden Schwefels in Wasser (Tropfschwefel). Beide werden durch Umdestilliren gereinigt und in Stangenform (Stangenschwefel, *Sulfur in baculis*), theils auch als feines Pulver (Schwefelblumen, *Flores sulfuris*, sublimirter Schwefel, *Sulfur sublimatum*) in den Handel gebracht.

Eigenschaften des Schwefels. § 61. Der Schwefel hat eine eigenthümliche gelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar und zwar je nach den verschiedenen äusseren Verhältnissen, unter denen die Krystallisation vor sich geht, in zu verschiedenen Krystallsystemen gehörenden Formen. Der natürliche Schwefel bilet hellgelbe, wachsglänzende, durchscheinende, spitze rhombische Oktaëder (rhombisches Krystallsystem), ist leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich und scheidet sich aus dieser Lösung bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in derselben Krystallform aus. Die sich beim langsamen Erkalten geschmolzenen Schwefels bildenden Krystalle sind bräunlichgelbe schiefe rhombische Prismen (klinorhombisches Krystallsystem) und ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich. Das spec. Gew. ist = 2,0454.

Der Schwefel schmilzt zwischen 110 u. 111° C. zu einer schwefelgelben Flüssigkeit, welche, langsam erkalten gelassen, wie schon erwähnt, prismatische Krystalle liefert. Wird aber, nachdem die Schmelzung stattgefunden, die Erhitzung gesteigert, so wird die Flüssigkeit zwischen 160 und 200° braun und dickflüssig und zwar bei 220° so dickflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausfliesst. Bei 240° beginnt der zähe Schwefel allmälig wieder dünnflüssig zu werden, und bei 340° ist derselbe fast wieder so dünnflüssig wie bei 111°, aber dunkelbraunroth.

Wird nun diese letztere Flüssigkeit langsam in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen, so geht sie in eine fadenziehende, zähe, weiche Masse von brauner Farbe über, welche aller krystallinischen Gestaltung ermangelt und zum grossen Theile von einer eigenthümlichen Modification des Schwefels (amorpher Schwefel) ausgemacht wird, die in Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist, daher bei Behandlung jener zähen Masse mit diesem Lösungsmittel ungelöst zurückbleibt. Das spec. Gew. ist = 1,957. Beim Umschmelzen und langsamen Erkalten geht der amorphe Schwefel in krystallinischen Schwefel über, und zwar zunächst in prismatischen und darauf in octaëdrischen, ebenso auch bei längerer Aufbewahrung.

Octaëdrischer Schwefel.

Der schwefelgelbe (rhombische) Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und Aether, etwas reichlicher löslich in ätherischen und fetten Oelen, reichlich löslich in Schwefelkohlenstoff (100 Schwefelkohlenstoff lösen bei + 15° C. 37, bei + 55° C. 181 $^1/_3$ Theile), Chlorschwefel, Anilin und Phenol, viel weniger in Chloroform, krystallisirt aus diesen Lösungen in der Form des natürlichen Schwefels. Von kochendem Leinöl (nahe bei 300°) wird er in grosser Menge, aber als brauner zäher Schwefel dauernd aufgenommen (Schwefelbalsam). Bei 440° kommt der Schwefel ins Sieden und verwandelt sich in ein braungelbes Gas, welches einen nahehin 500mal grössern Raum als der feste Schwefel einnimmt. Bei dieser Temperatur wurde das spec. Gew. des Schwefelgases (das spec. Gew. der Luft = 1 genommen) = 6,654, bei ungefähr 1000° dagegen viel geringer, nämlich = 2,22 gefunden oder 32 mal schwerer als Wasserstoffgas. Gelangt Schwefelgas in einen mit kalter Luft gefüllten Raum, so verdichtet es sich zu einem gelben Pulver (Schwelblumen), dessen einzelne Körnchen mehr oder weniger amorphen zähen Schwefel einschliessen, daher auch die Schwefelblumen nur zum Theil in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Je älter sie sind, desto geringer ist der Rückstand. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, bis sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, stösst diese dann durch, giesst durch die entstandene Oeffnung den im Innern noch vorhandenen flüssigen Theil ab und zerschlägt dann das Gefäss, so zeigt sich das Innere der erstarrten Masse mit losen bräunlichgelben durchsichtigen Krystallen von prismatischem Schwefel angefüllt, welche nach einiger Zeit undurchsichtig werden, indem sie in schwefelgelbe Aggregate von kleinen Krystallen von der Form des natürlichen Schwefels sich umwandeln. Geringe Mengen fettiger Substanzen (Stearinsäure, Paraffin, Wallrath, Wachs) ertheilen dem Schwefel nach dem Schmelzen ein gefärbtes Ansehen (roth bis schwarz). Die färbenden Substanzen bleiben bei dem krümeligen Schwefel zurück, wenn man den geschmolzenen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt. — Bei Luftzutritt erhitzt, fängt der Schwefel bei ungefähr 244° C. Feuer und verbrennt unter Aufnahme seines gleichen Gewichts Sauerstoffs zu schwefeliger Säure.

Prismatischer Schwefel.

Verdünnte Salpetersäure greift den Schwefel wenig an, concentrirte Säure oxydirt denselben in der Wärme zu Schwefelsäure. Dasselbe bewirken Königswasser, unterchlorige Säure, Salzsäure im Verein mit chlorsaurem Kali. Concentrirte Schwefelsäure mit Schwefel erhitzt wird zu schwefeliger Säure desoxydirt und letzterer zu schwefeliger Säure oxydirt. Kohlensäurefreie fixe Alkalien in wässeriger Lösung mit Schwefel gekocht oder als trockene Hydrate in mässiger Wärme mit Schwefel in Uebermaass

Verhalten zu Säuren und Alkalien.

geschmolzen gehen unter Bildung von unterschwefeligsauren Salzen in fünffachgeschwefelte Alkalimetalle über (nämlich = 3KO + 12S = $KOS^2O^2$ + $2KS^5$). Bei Rothglühhitze entsteht schwefelsaures Salz (nämlich: 4KO + 16S = $KOSO^3$ + $3KS^5$). Im letzten Falle kann anstatt des Alkalihydrates auch das kohlensaure Salz angewandt werden, indem, wie bei gelinder Wärme das Hydratwasser, so hier bei höherer Erhitzung die Kohlensäure ausgetrieben wird (vgl. Schwefelkalium). Auch Lösungen von Borax und officinellem phosphorsauren Natron nehmen bei anhaltendem Kochen mit Schwefel von diesem auf, unter Bildung von Schwefelalkalimetall, unterschwefeligsaurem Salze und eines säurereichern Salzes. Kalkhydrat verhält sich auf nassem und auf trockenem Wege etwas verschieden vom Kali- und Natronhydrat (vergl. Schwefelmilch und Kalkschwefelleber). Werden die Gemische aus Schwefelalkalimetall und unterschwefelig- oder schwefelsaurem Salze mit Weingeist behandelt, so wird das Sulfuret gelöst, die Salze bleiben ungelöst. Aetzammoniakflüssigkeit nimmt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Schwefel auf, wohl aber wenn sie damit bei 60—65° und darüber längere Zeit digerirt wird.

Chemisches Verhalten des Schwefels.

§ 62. Der Schwefel ist, wie Sauerstoff, ein Säure- und Basenerzeuger; 16 Gewichtstheile Schwefel sind in dieser Beziehung 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gleichwerthig, daher der Werth von S, dem Zeichen des Schwefels, = 16. Die durch Schwefel, in Vertretung von Sauerstoff, erzeugten Säuren werden Sulfosäuren (*Sulfacida*) oder auch Sulfide (*Sulfida*) genannt, so die Sulfosäuren des Wasserstoffs (Wasserstoffsulfid, *Sulfidum hydricum*), des Kohlenstoffs (Kohlenstoffsulfid, *Sulfidum carbonicum*), die Sulfosäuren des Antimons (antimoniges Sulfid, *Sulfidum stibiosum*, und Antimonsulfid, *Sulfidum stibicum*). Die aus der Verbindung des Schwefels mit basischen Metallen hervorgehenden Sulfobasen heissen Sulfüre oder Sulfurete (*Sulfureta*); so Kaliumsulfür (*Sulfuretum kalicum*). Gleichwie manche Radicale mit Sauerstoff mehrere Verbindungen eingehen und so verschiedene Oxydationsstufen darbieten, so auch der Schwefel, welcher z. B. mit Kalium in nicht weniger als fünf Verhältnissen sich verbindet und so Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (KS, $KS^2$, $KS^3$, $KS^4$, $KS^5$) erzeugend, von dem jedoch nur die erste Schwefelungsstufe gegen Sulfosäuren als Base sich verhält. Aus der Vereinigung der Sulfosäuren mit den basischen Sulfureten gehen die Schwefelsalze (*Sulfosalia*) hervor. Solche Salze sind z. B. der sogenannte *Liquor Ammonii hydrothionici*, eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Ammoniumsulfür, also schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium oder kürzer Ammoniumsulfhydrat (*Sulfhydras ammonicus*, *Ammonium sulfhydricum*), ferner das sogenannte Schlippe'sche Salz oder Goldschwefelsalz, eine Verbindung von Antimonsulfid mit Natriumsulfür, also schwefelantimonsaures Schwefelnatrium oder Natriumsulfantimoniat (*Sulfostibias natricus* oder *Natrium sulfostibicum*). Einige Schwefelmetalle verhalten sich ähnlich den Superoxyden; sie geben beim Erhitzen einen Theil ihres Schwefels ab und verwandeln sich in niedrigern Schwefelungsstufen. Hierauf beruht die oben erwähnte Gewinnung von Schwefel durch Destillation des natürlich vorkommenden Schwefeleisens oder Schwefelkieses = $FeS^2$.

Die Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien sind allein in Wasser löslich; diejenigen, welche Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium enthalten

werden jedoch hierbei in Oxydhydrate und in Sulfhydrate übergeführt, so z. B. Schwefelbaryum (nämlich 2 BaS + 2 HO = BaSHS + BaOHO). Bei Anwendung von wenig Wasser gehen die Sulfhydrate in Lösung über, während die Oxydhydrate zum Theil ungelöst bleiben. Die durch Behandlung eines alkalischen Schwefelmetalls mit Wasser gewonnene Flüssigkeit ist farblos oder gelb gefärbt, reagirt alkalisch, nimmt auch bei grösster Verdünnung beim Zusatze eines Körnchens Nitroprussidnatriums eine prachtvolle violette Färbung an und färbt einen hineingetauchten durch Bleiwasser gezogenen Papierstreifen schwarz. Die Verbindungen des Schwefels mit den Schwermetallen sind ohne Ausnahme in Wasser unlöslich. Chlorwasserstoffsäure verhält sich je nach der Concentration gegen dieselben verschieden: einige werden schon durch verdünnte Säure leicht zersetzt, d. h. unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Chlormetalle übergeführt und als solche gelöst, so z. B. Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefeleisen; bei andern ist hierzu die Anwendung von minder verdünnter Säure und gleichzeitig wohl auch Wärme erforderlich (Schwefelcadmium, Schwefelantimon, Schwefelzinn): noch andere werden nur bei Anwendung von concentrirtester Säure zersetzt (Schwefelblei, Schwefelcobalt, Schwefelnickel), noch andere endlich werden weder von verdünnter, noch von concentrirter Säure erheblich zersetzt (die Schwefelverbindungen des Goldes, Platins, Quecksilbers, Arsens). — Salpetersäure wirkt auf die meisten Schwefelmetalle oxydirend ein; bei Anwendung von verdünnter Säure entstehen salpetersaure Oxyde unter Ausscheidung von Schwefel, bei Anwendung von concentrirter Säure wird letzterer gleichzeitig zu Schwefelsäure oxydirt. Schwefelquecksilber, Schwefelplatin, Schwefelgold werden von mässig concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber bei gleichzeitiger Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Auftreten von freiem Chlor veranlasst wird. — In einem Strom von Chlorgas erhitzt, gehen die Schwefelmetalle in Chlormetalle und Chlorschwefel über. Im Glaskölbchen erhitzt, bleiben manche Schwefelmetalle unverändert (so Schwefelnickel, Schwefelcobalt, Schwefelblei), andere geben einen Theil des Schwefels ab und werden zu niederen Schwefelungsstufen reducirt (Zweifach-Schwefeleisen, Fünffach-Schwefelantimon, Dreifach-Schwefelmolybdän u. s. w.), noch andere werden vollständig reducirt (Schwefelgold, Schwefelplatin). Bei Luftzutritt erhitzt geben alle Schwefelmetalle schweflige Säure aus (vgl. S. 103). Beim Schmelzen mit kohlsensaurem Natron geben alle Schwefelmetalle Schwefelnatrium, daher die geschmolzene Masse auf blankes Silberblech gelegt und mit Wasser befeuchtet auf dem Silber einen dunkeln Fleck (Schwefelsilber) veranlasst, mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, endlich mit Wasser ausgezogen und filtrirt ein Filtrat liefert, welches mit Nitroprussidnatrium die oben beschriebene Reaction darbietet. Mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen liefern sie schwefelsaures Salz (vgl. S. 99).

Allgemeines Verhalten der Schwefelmetalle.

§ 63. Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich Schwefel als Säureradical, und geht mit ersterem zahlreiche saure Verbindungen ein, wovon man zwei Reihen unterscheidet und mit den Namen Monothionsäuren und Polythionsäuren bezeichnet. Die Glieder der ersten Reihe enthalten in 1 Aequiv. nur 1 Aequiv. Schwefel (schwefelige Säure $SO^2$ und Schwefelsäure $SO^3$); die Glieder der zweiten Reihe enthalten deren mehrere, so die dithionige oder unterschwefelige Säure = $S^2O^2$, die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure = $S^2O^5$, die Trithionsäure = $S^3O^5$, die Tetrathionsäure = $S^4O^5$ und die Pentathionsäure = $S^5O^5$. Die wichtigste von diesen Verbindungen ist aber die Schwefelsäure, welche auch gewöhnlich als Material zur Darstellung der übrigen dient (vgl. § 65).

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel, welcher auf irgend welche Weise aus solchen Verbindungen abgeschieden wird, in welchen derselbe als Stellvertreter des Sauerstoffs, also als Oxygenoïd oder elektronegatives Element auftritt, zeigt sich im Allgemeinen dem krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel ähnlich. So der Schwefel, welcher durch Einwirkung verdünnter Säuren auf die alkalischen Supersulfurete abgeschieden wird (die Schwefelmilch), ebenso der Schwefel, welcher bei der Elektrolyse (chemische Zersetzung durch den elektrischen Strom) einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff am positiven Pole der Säule sich abscheidet. Der

Schwefel dagegen, welchen man aus den eben erwähnten Verbindungen desselben mit Sauerstoff abgeschieden hat, entspricht bezüglich seines Verhaltens dem amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Dahin gehört z. B. der Schwfel, welchen man durch Zersetzung der Alkalisalze der unterschwefeligen Säure, der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure mittelst verdünnter Salzsäure gewinnt, und ebenso auch der Schwefel, welcher bei der elektrolytischen Zersetzung von wässeriger schwefeliger Säure und Schwefelsäure am negativen Pole der galvanischen Säule auftritt. Endlich ist auch der durch Einwirkung von Wasser oder verdünnter Salzsäure auf Chlor-, Brom- und Iodschwefel abgeschiedene Schwefel von gleicher Art.

§ 64. Pharmaceutische Schwefelpräparate sind folgende:

Gereinigter Schwefel.

a. Gereinigter Schwefel (*Sulfur depuratum v. lotum*). Der pulverförmige sublimirte Schwefel des Handels, die sogenannten Schwefelblumen (*Flores sulfuris*), reagirt in Folge anhängender Schwefelsäure sauer, kann wohl auch zuweilen durch Schwefelarsen und wohl auch durch arsenige Säure verunreinigt sein, und soll daher behufs der medicinischen Anwendung einer vorgängigen Reinigung unterworfen werden, welche darin besteht, dass man ihn zunächst mit reinem Wasser, welchem etwas Salmiakgeist zugesetzt worden, und schliesslich mit Wasser allein auswäscht. Hierdurch wird nicht allein alle freie Säure besser als durch Wasser allein, sondern auch alles etwa vorhandene Schwefel- und Sauerstoffarsen, welche durch blosses Wasser nicht oder doch nur schwierig hinweggenommen werden, sehr leicht und vollständig beseitigt. Das in einem leinenen Tuche gesammelte nasse Pulver wird ausgepresst, in Spahnsieben über Fliesspapier ausgebreitet, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen. Das so gewonnene Präparat stellt nun ein feines trockenes gelbes Pulver dar, welches auch bei längerem Aufbewahren trocken bleibt, mit reinem Wasser geschüttelt an dieses nichts abgiebt (1), ebenso auch bei gleicher Behandlung mit Wasser, dem etwas von einer Auflösung von kohlensaurem Ammon zugesetzt worden (2).

1) Man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 15 Grm. von dem Präparate mit der 5fachen Menge destillirten Wassers, verschliesst das Gefäss mit einem Korke, schüttelt eine Weile tüchtig, lässt dann absetzen und filtrirt etwas von der Flüssigkeit ab — das Filtrat darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch durch aufgelöstes kohlensaures Natron weder sogleich noch beim Erwärmen des Gemisches eine Trübung erleiden (Abwesenheit von schwefelsaurem Kalk).

2) Man macht den Rückstand im Kölbchen durch Zugeben von offic. kohlensaurer Ammonflüssigkeit merklich alkalisch, schüttelt abermals eine Zeit lang heftig, giebt dann das Ganze auf dasselbe Filter (1) und spült schliesslich mit etwas reinem Wasser nach. Das in ein zweites Kölbchen abgeflossene Filtrat wird nun behutsam mit reiner Salzsäure angesäuert — es darf keine gelbe Trübung sich einstellen (Abwesenheit von Schwefelarsen), solche auch bei nachträglichem Einströmen von Schwefelwasserstoffgas nicht eintreten (Abwesenheit von Sauerstoffarsen).

Schwefelmilch.

b. Gefällter Schwefel (*Sulfur praecipitatum v. Lac sulfuris*). Sublimirter Schwefel wird mit alkalischen Flüssigkeiten (Kali- oder Natronlauge, dünner Kalkmilch) in einem eisernen Kessel gekocht, wodurch, wenn Schwefel in Uebermaass genommen wurde, unterschwefeligsaures Salz und fünffach-geschwefeltes Schwefelalkalimetall entstehen, und zu der hierbei gewonnenen orange-gelben, durch Absetzenlassen und Filtration geklärten, dann nachträglich noch mit Wasser verdünnten Flüssigkeit unter fortdauerndem Umrühren verdünnte Salzsäure (bei Anwendnng von Kali- oder

Natronlauge zum Auflösen des Schwefels kann auch verdünnte Schwefelsäure angewandt werden) zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch sehr wenig gelblich gefärbt erscheint. Unter Bildung von Chlormetall (von schwefelsaurem Alkali bei Anwendung von Schwefelsäure), wasserstoffschwefeligem Schwefelmetall und Entwickelung von wenig Schwefelwasserstoffgas fällt hierbei der grösste Theil des in die Flüssigkeit übergegangenen Schwefels in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. Dieses wird auf einem leinenen Tuche gesammelt, darauf zuerst mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, dann mit reinem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich gepresst, getrocknet und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen.

Bereitung und Aetiologie des Vorganges

Der Vorgang bei der Aufeinanderwirkung von Aetzkalk und Schwefel auf nassem Wege lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



$$3\,CaO + 12\,S + Aq. = CaOS^2O^2 + 2\,CaS^5 + Aq.,$$

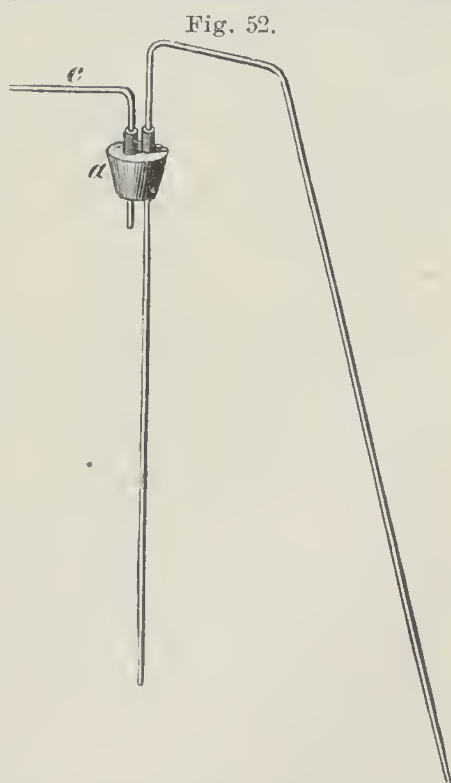
d. h. $1/3$ des Kalkes (Calciumoxydes) wird zu unterschwefligsaurem Kalk, $2/3$ dagegen in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt. 3 Aequiv. Kalk sind = 84 Gewichtstheilen, 12 Aequiv. Schwefel = 192 Gewichtstheilen, welche Zahlen sehr nahe dem Verhältnisse von 3:7 entsprechen. Gewöhnlich wird das Verhältniss von 3:6 angewendet und dies ist insofern richtig, als der gewöhnliche Kalk, wenn zur Bereitung desselben nicht weisser Marmor, sondern gemeiner Kalkstein angewendet worden, stets mehr oder weniger fremde thonige und kieselige Einmengungen enthält. Ueberdem wird auch im Verfolge des Kochens der unterschwefligsaure Kalk wenn nicht ganz, doch zum grössten Theile in schwefligsauren Kalk, welcher wegen seiner Unlöslichkeit sich abscheidet, und Schwefel zerlegt, der, wenn noch ungesättigtes Schwefelcalcium vorhanden, in die Lösung übergeht, und somit würde bei reinen Materialien das Endresultat folgender Gleichung entsprechen:



$$3\,CaO + 11\,S + Aq. = CaOSO^2 + 2\,CaS^5 + Aq.$$

Die gewonnene Flüssigkeit, worin die durch Schwefeleisen (vom Eisengehalt des Kalkes herrührend) grünlich-schwarz gefärbten fremden Einmengungen des Kalkes nebst schwefligsaurem Kalk suspendirt sind, wird behutsam in eine oder mehrere vorher etwas erwärmte Flaschen, welche davon ganz angefüllt werden, gegossen, diese hierauf bedeckt, durch 24 Stunden ruhig hingestellt und dann die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze mittelst eines passenden Hebers (Fig. 52) vorsichtig abgelassen, indem man zu diesem Behufe den doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel *a* in die Mündung des die Lösung enthaltenden Gefässes einpasst, darauf den innern langen, leicht verschiebbaren Schenkel des dreischenkeligen Heberrohrs bis nahe oberhalb des Bodensatzes einsenkt, und nun, um das Ausfliessen zu bewirken, durch die kurze zweischenklige Röhre *c* bläst. Auf den Bodensatz in den Flaschen wird frisches gemeines Wasser aufgegossen, das Ganze wohl umgeschüttelt, abermals absetzen gelassen und das klare wiederum abgelassen. Die Flüssigkeiten werden in einem grossen Topfe oder einem Fasse vereinigt und nun dazu unter fortdauerndem Umrühren die verdünnte Salzsäure bis zu dem oben angegebenen Punkte zugefügt. Der Vorgang hierbei ist nun folgender:

Fig. 52.




bei Bereitung der Schwefelmilch.



$$2CaS^5 + HCl + Aq. = CaCl + CaS.HS + SS + Aq.$$

Das Auftreten von freiem Schwefelwasserstoff, welches in diesem Schema nicht aufgenommen, rührt daher, dass eine vollständige Zersetzung eines kleinen Theils des Schwefelcalciums durch Berührung mit

einem Uebermaasse von Salzsäure nicht wohl ganz vermieden werden kann. Die nicht vollständige Zersetzung allen Schwefelcalciums, welche sich eben durch die noch gelbliche Farbe der Flüssigkeit zu erkennen giebt, hat zum Zwecke, die Fällung des etwa im Schwefel vorhanden gewesenen Schwefelarsens zu verhindern. Die theoretische Ausbeute an gefälltem Schwefel, welche, wie aus dem obigen Schema hervorgeht, $^{8}/_{11}$ des angewandten Schwefels betragen würde, kann aber aus dem eben angeführten Grunde und weil doch ein kleiner Theil von der Auflösung in dem Bodensatze zurückbleibt, nicht erreicht werden. Der Verlust ist aber nicht erheblich. Das Auswaschen des Niederschlages mit salzsäurehaltigem Wasser geschieht um kleine Spuren demselben beigemengten Schwefeleisens und kohlensauren Kalks zu entfernen. Würde man in umgekehrter Weise verfahren, also die alkalische Schwefellösung in die verdünnte Säure eintragen, so würde mehr oder weniger flüssiges Wasserstoffpolysulfuret (vgl. unten) sich erzeugen und dem Niederschlage sich beimengen. Aber auch wenn man die Säure in die alkalische Lösung einträgt, erstere aber nicht hinreichend verdünnt, kann eine geringe Menge von dieser Verbindung entstehen. Die Schwefelmilch ist dann mit einem sehr unangenehmen Geruche behaftet. (Bei allen vorstehenden Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente der Einfachheit wegen beibehalten).

Schwefelmilch.

Der gefällte Schwefel ist ein sehr feines blassgelblichweisses Pulver, daher auch der frühere Name Schwefelmilch (*Lac Sulfuris*), geschmack- und geruchlos, verhält sich gegen reines und gegen ammonhältiges Wasser dem gereinigten Schwefel (vgl. unter a) ähnlich*), ist aber in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich, wenn unter Anwendung von Aetzkalk bereitet.**)

Schwefelbalsam.

c. Schwefelbalsam (*Balsamum Sulfuris s. Oleum Lini sulfuratum*). Man erhitzt in einem eisernen Topfe oder einer mit Draht umstrickten porcellanenen Kasserole, welche von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zum vierten Theil angefüllt werden, 6 Theile Leinöl bis nahe zum Sieden (250°)***) mit der Vorsicht, dass die aufsteigenden Dämpfe nicht Feuer fangen, daher ein Deckel zur Hand sein muss, um nöthigenfalls das Gefäss sogleich bedecken zu können, entfernt dann das Gefäss vom Feuer, setzt es auf einen zu diesem Zwecke bereit stehenden heissen Ziegelstein und trägt nun in kleinen Portionen 1 Theil vorher längere Zeit warm gehaltenen gewaschenen Schwefel oder auch gepulverten Stangenschwefel ein unter Umrühren mit einem eisernen Spatel. Die Auflösung geht schnell und unter Entwickelung von Wärme vor sich, weil die specifische Wärme

*) Es ist vorgekommen, dass Schwefelmilch in den Handel gebracht worden, welche durch Fällung der Schwefelcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure bereitet worden. Solches Präparat ist natürlicherweise reich an schwefelsaurem Kalk, hinterlässt daher beim Erhitzen einen feuerbeständigen Rückstand, giebt mit Wasser behandelt ein Filtrat, worin kohlensaures Natron (noch mehr Chlorbaryum und oxalsaures Ammon) einen reichlichen weissen Niederschlag veranlassen, ist somit verwerflich. — Arsenhaltig kann das Präparat ausfallen, wenn zur Bereitung der alkalischen Schwefellösung arsenhaltiger Schwefel oder zur Ausfällung arsenhaltige Salzsäure benutzt und in letzter Instanz nicht die nöthige Vorsicht beobachtet, d. h. in dem einen und dem andern Falle die Säure bis zur sauren Reaction zugesetzt wurde (vgl. oben). Durch nachträgliche Digestion mit salmiakgeisthaltigem Wasser kann, wie beim sublimirten Schwefel, solche schlimme Verunreinigung beseitigt werden.

**) Wird die alkalische Schwefellösung, anstatt mit Aetzkalk, mit Aetzkali- oder Aetznatronlauge bereitet, so ist darin unterschwefligsaures Alkali enthalten, welches bei der Siedehitze der Flüssigkeit nicht zersetzt wird, bei der Ausfällung aber zur Entstehung von schwefeliger Säure Veranlassung giebt, aus deren Zersetzung durch den Schwefelwasserstoff amorpher Schwefel hervorgeht, welcher vom Schwefelkohlenstoff nicht aufgenommen wird (vgl. S. 109).

***) Bei niedrigerer Temperatur (120—150° C.) wird der Schwefel zwar auch aufgelöst, doch scheidet sich derselbe in solchen Falle beim Erkalten zum grossen Theile krystallinisch wieder ab.

des braunen Schwefels geringer ist als die des gelben. Man lässt erkalten und giesst dann die syrupdicke dunkelbraune Flüssigkeit in das dazu bestimmte Gefäss aus. Die Vorerwärmung des Schwefels hat zum Zwecke, alle hygroskopische Feuchtigkeit aus dem Schwefel zu entfernen, gegenfalls leicht ein starkes Aufschäumen und Ueberfliessen des Gemisches eintreten könnte, daher auch die nothwendige Vorsicht, den Topf vor dem Eintragen des Schwefels aus dem Bereiche des Feuers zu bringen, um dadurch jeder Entzündung zuvorzukommen, im Falle ein solches Uebersteigen bei unvorsichtigem Verfahren doch stattfinden sollte.

Ehemals waren auch Auflösungen dieses Schwefelbalsams in Terpentinöl, Anisöl, Fenchelöl, Citronöl officinell und führten die Namen *Balsamum Sulfuris terebinthinatum, anisatum, foeniculatum, citratum* u. s. w.

## Schwefelsäure.



$SO^3 = 40$ oder $S0$.

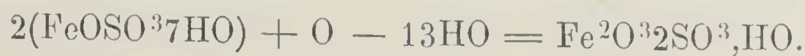
(*Acidum sulfuricum.*)

Vorkommen der Schwefelsäure.

§ 65. Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, worin auf 1 Aequiv. Schwefel, = 16, 3 Aequiv. Sauerstoff, = 24, enthalten sind. Sie kommt in einigen südamerikanischen Strömen (Rio vinagre und Paramo de Ruiz) frei vor, im Mineralreiche aber nur in Verbindung mit Basen, und zwar meistens solchen, von denen sie unzersetzt nicht getrennt werden kann. Es muss daher die freie Schwefelsäure, welche das wichtigste Hilfsmittel der angewandten Chemie und nächst dem Eisen auch der Technik und Industrie ist, künstlich dargestellt werden. Man befolgt hierbei zwei Wege, welche gewöhnlich als der deutsche und der englische Schwefelsäurebereitungsprocess bezeichnet werden. Das Material zu dem ersteren ist Eisenvitriol, zu letzterem Schwefel.

Gewinnung der Schwefelsäure nach dem deutschen Verfahren.

1. Gewinnung der Schwefelsäure mittelst Vitriols: Schwefelkies, $FeS^2$, wird durch mässiges Erhitzen in fortgehenden Schwefel und ein zurückbleibendes salinisches Sulfuret von poröser Beschaffenheit verwandelt ($7FeS^2 = 5FeS, Fe^2S^3 + 6S$), welches in Folge dieser Porosität an der Luft Sauerstoff und Wasser aufnimmt und sich in wasserhaltiges schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Dieses wird durch Behandlung mit Wasser ausgezogen und aus der Lauge durch Eindämpfen und Krystallisiren der sogenannte grüne Vitriol gewonnen. Letzterer, im reinen Zustande $FeOSO^37HO$, wird durch Erhitzen an der Luft unter Verlust des grössten Theils des Wassers und Aufnahme von Sauerstoff in basischschwefelsaures Eisenoxyd mehr oder weniger vollständig übergeführt, nämlich



$$2(FeOSO^37HO) + 0 - 13HO = Fe^2O^32SO^3,HO.$$

Dieses letztere wird dann durch Erhitzen in irdenen Retorten bei Rothglühhitze in Eisenoxyd und halbgewässerte Schwefelsäure ($HO2SO^3$) zerlegt. Das Eisenoxyd, welches, auf diesem Wege gewonnen, ehemals *Caput Mortuum**) s. *Colcothar Vitrioli* genannt wurde, bleibt in den Retorten

*) Mit dem Ausdruck *Caput Mortuum* (Todtenkopf) bezeichnete man ehemals im Allgemeinen die bei chemischen Operationen gewonnenen scheinbar nutzlosen Rückstände. So wurde z. B. der Rückstand bei der Gewinnung des Salzgeistes (Salzsäure) durch Destillation eines Gemisches

zurück, während die Schwefelsäure überdestillirt und in irdenen Vorlagen, worin behufs der leichtern Condensation gewöhnlich etwas concentrirteste englische Schwefelsäure vorgeschlagen ist, aufgefangen wird. Diese Schwefelsäure führt nun im Handel die Namen Vitriolöl, Vitriolsäure (*Oleum s. Acidum Vitrioli*), Nordhäuser oder rauchende Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum fumans*), wegen ihrer Eigenschaft, mit der Luft in Berührung einen weissen Rauch zu geben. Die rauchende Schwefelsäure ist wesentlich ein Gemisch aus halbgewässerter Schwefelsäure ($HO2SO^3$) und einfach gewässerter Säure ($HOSO^3$), kann aber auch als eine Lösung von wasserleerer Säure ($SO^3$) in einfach-gewässerter betrachtet werden, deren Gehalt an ersterer zwischen 12—16% schwankt, und gewöhnlich in Folge von damit in Berührung gekommenen Spuren organischer Substanz ein wenig bräunlich gefärbt. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 1,855 bis 1,865 bei + 15° C. In der Technik wird sie vorzugsweis zum Auflösen von Indigo benutzt, welcher davon in viel reichlicherer Menge als von englischer Schwefelsäure aufgenommen wird.

Rauchende Schwefelsäure.

Wird rauchende Schwefelsäure an einem bis 0° abgekühlten Orte hingestellt, so krystallisirt halbgewässerte Schwefelsäure aus, welche nach vorsichtigem Abgiessen des flüssig gebliebenen Antheils erst bei + 35° schmilzt. Die sichtbaren Dämpfe, welche beim Oeffnen einer mit rauchender Schwefelsäure gefüllten Flasche oder beim Ausgiessen derselben auftreten, rühren daher, dass daraus fortwährend Dämpfe von der sehr flüchtigen wasserleeren Schwefelsäure in den Raum entweichen und da durch Aufnahme von Wasser aus der feuchten Luft zu einem Nebel von weit minder flüchtiger wasserhaltiger Schwefelsäure sich verdichten. Das Entweichen von Dämpfen von wasserleerer Säure aus der rauchenden Säure wird durch gelindes Erwärmen der letzteren noch mehr befördert, so dass es sehr leicht ist, sie durch eine fractionirte Destillation aus gläserner Retorte und Vorlage bei mässiger Wärme in einfachgewässerte Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, und in wasserleere Säure (Schwefelsäureanhydrid), welche überdestillirt und in der stark abgekühlten Vorlage zu einer festen asbestähnlichen Masse sich verdichtet, zu zerlegen. — Das mit rauchender Schwefelsäure gefüllte Vorrathsgefäss muss in kalter Jahreszeit in einem Raume von gemässigter Temperatur aufbewahrt werden, um die Erstarrung zu vermeiden.

Wasserleere Schwefelsäure.

Die wasserleere Schwefelsäure ($SO^3$) ist, wie soeben angeführt, eine feste asbestähnliche Masse, schmilzt bei + 25° C. und siedet schon zwischen 30 und 35°, verdampft an der Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dabei, wie schon erwähnt, durch Condensation von Wasserdampf einen dicken weissen ätzenden Nebel von hydratischer Schwefelsäure. Die chemische Anziehung der wasserleeren Schwefelsäure zum Wasser ist überhaupt so gross, dass beim Zusammenbringen beider Feuererscheinung und Explosion eintreten kann. Die wasserleere Schwefelsäure löst Schwefel mit brauner, grüner oder blauer Farbe, je nach dem grössern oder geringern Schwefelgehalt, und Iod mit grüner Farbe auf. — Wird wasserleere Schwefelsäure gasförmig durch eine glühende Glas- oder Porcellanröhre geleitet, so zerfällt sie in Sauerstoffgas und Schwefligsäuregas, deren Volum sich wie 1 : 2 verhalten. Der Dampf der wasserleeren Schwefelsäure hat ein spec. Gew. = 2,76; die 4 Volume ihrer Bestandtheile sind also auf 2 Volume condensirt. (Auch den vor- und nachstehenden Erörterungen sind die älteren einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente zum Grunde gelegt).

---

aus Kochsalz und Vitriol auch *Caput Mortuum Salis* genannt. Als nun Glauber aus diesem letzteren das später nach ihm benannte nutzbare Salz gewann, so galt eine solche Thatsache al etwas Wunderbares und daher der Name *Sal mirabile*. Dieses Wunderbare, Geheimnissvolle wiederholte sich beim *Caput Mortuum Nitri*, dem Rückstande von der Bereitung des Salpetergeistes (Salpetersäure) durch Destillation eines Gemisches aus Salpeter und Eisenvitriol, oder Salpeter und Vitriolöl, daher die Bezeichnung *Arcanum duplicatum* für das hieraus gewonnen Salz, unser gegenwärtiges *Kali sulfuricum*.

2. Gewinnung von Schwefelsäure mittelst Schwefel: Schwefel wird entzündet und die hieraus hervorgehende gasförmige schwefelige Säure ($SO^2$) in einen mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf, dessen Menge mindestens so viel beträgt, als erforderlich ist, um die entstehende Schwefelsäure in Säure von 50 % Wassergehalt zu verwandeln, angefüllten grossen Raum (Bleikammer, weil die diesen Raum einschliessenden Wandungen aus Bleiplatten construirt sind) gleichzeitig mit etwas Stickoxydgas ($NO^2$) geleitet. Unter solchen Verhältnissen verwandelt sich letzteres durch Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in salpeterige Säure ($NO^3$), welche aber sogleich den aufgenommenen Sauerstoff an die schwefelige Säure abgebend diese in Schwefelsäure überführt, die Wasser aufnehmend sich als flüssige wasserhaltige Schwefelsäure am Boden der Kammer ansammelt, und selbst wieder zu Stickoxyd ($NO^2$) wird. Es beginnt nun die Wechselwirkung von Neuem und dauert fort so lange als noch Schwefeligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf vorhanden sind oder stetig erneuert werden. Ein eigentlicher Verbrauch von Stickoxydgas findet nicht statt, doch ist in der Praxis ein Verlust daran durch den das atmosphärische Stickgas fortführenden Luftzug und ebenso durch Verwandlung in Salpetersäure und Aufgelöstwerden dieser letztern in der am Boden sich ansammelnden wasserreichen Schwefelsäure nicht ganz zu vermeiden, daher in der That auch für eine Erneuerung desselben gesorgt werden muss. Diesen unumgänglichen Verlust möglichst zu vermindern, ist das Ziel vielfacher Bemühungen gewesen, welche auch nicht erfolglos geblieben sind. Wenn nämlich früher die Verwandlung von 100 Pfund Schwefel in Schwefelsäure einen Aufwand von 8 Pfund Salpeter und darüber oder der entsprechenden Menge Salpetersäure erforderte, so reichen bei den gegenwärtig angewandten vollkommneren Apparaten 3—4 Pfund aus. — 100 Pfund Schwefel geben nahehin 300 Pfund Säure von 1.840 spec. Gew. — Anstatt natürlichen (sicilianischen) Schwefels werden in neuerer Zeit vielfach auch natürliche Schwefelmetalle (Kiese oder Pyrite, Blende, Glanze) benutzt, so Eisenkies = $FeS^2$, Kupferkies (Schwefelkupfer mit Schwefeleisen), Zinkblende (Schwefelzink), Bleiglanz (Schwefelblei), welche beim Erhitzen bei Luftzutritte (Rösten) oxydirt werden, deren Schwefel somit zum grossen Theile in Schwefeligsäuregas und letzteres in die Bleikammer übergeführt wird.

Gewinnung der Schwefelsäure nach dem englischen Verfahren.

Wenn bei dem so eben beschriebenen Processe Wasserdampf nicht in hinreichender Menge zuströmt, so entstehen die sogenannten Bleikammerkrystalle = $HONO^3 2SO^3$ (Weber) oder $HOSO^3.NO^3SO^3$ d. h. eine Verbindung von schwefelsaurem Wasser (Schwefelsäurehydrat) mit schwefelsaurer salpetriger Säure. Bei völliger Abwesenheit von Wasser findet zwischen Salpetrigsäure und Schwefeligsäure gar keine Reaction statt, und es ist somit die Affinität des Wassers zur Schwefelsäure, welche wesentlich die Ueberführung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure auf Kosten der salpetrigen Säure veranlasst.

Bleikammerkrystalle.

Die Schwefelsäure der Bleikammern (Kammersäure) enthält zwischen 50 und 60 % Wasser; durch einen Abdampfungsprocess in Bleipfannen, bis höchstens zum specif. Gew. = 1,746 (Wassergehalt nahehin 35 %), da bei höherer Concentration das Blei sehr stark angegriffen wird, und darauf folgende Einkochung in Destillirblasen aus Platin kann dieser Wassergehalt bis auf 18 ½ % vermindert werden. Diese letztere Säure ist dann einfach-gewässerte Schwefelsäure oder Einfach-Schwefelsäure-

Schwefelsäure der Bleikammern

hydrat, HO $SO^3$, siedet bei 26°, erstarrt erst bei — 34° (kann daher Winterszeit unbedenklich in kaltem Raume aufbewahrt werden), und besitzt ein spec. Gewicht = 1,842 bei 15° C. Ein geringeres specifisches Gewicht deutet auf einen grösseren Wassergehalt. Die Säure des Handels, welche den Namen englische oder concentrirte Schwefelsäure führt, hat selten ein höheres specifisches Gewicht als 1,835—1,840, enthält 24 bis 20 % Wasser und verhält sich nahehin wie anderthalbgewässerte Säure = $SO^3$ 1½ HO = 53,5, welche schon bei 0° gesteht, daher Winterszeit im Keller aufbewahrt werden muss. Sie enthält mehrentheils noch mancherlei zum Theil aus den rohen Bereitungsmaterialien und den Gefässen abstammende Einmengungen, so Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk, Arsen, Selen, Salpetersäure, ferner schwefelige Säure und kohlige Theile. Durch eine fractionirte Rectification aus gläsernen Retorten, wobei, sobald etwa der zwanzigste Theil abdestillirt ist, die Vorlage mit einer andern vollkommen trockenen und erwärmten vertauscht wird, können die schwefelige Säure und das überschüssige Wasser, welche beide zunächst entweichen, und die nicht flüchtigen Einmengungen, welche in der Retorte zurückbleiben, entfernt werden. Die kohligen Theile werden ebenfalls in der ersten Periode des Kochens zerstört unter Erzeugung von Kohlensäure- und Schwefeligsäuregas. Ist gleichzeitig Salpetersäure vorhanden, so wird diese dabei ebenfalls zerstört. Die arsenige Säure dagegen, wenn sie in der rohen Schwefelsäure enthalten ist, kann unmittelbar durch eine fractionirte Rectification nicht entfernt, sondern muss zu diesem Zwecke vorerst in Chlorarsen übergeführt werden, indem man zu diesem Behufe einige kleine klare Steinsalzwürfel vor dem Eingiessen der zu rectificirenden Säure in die Retorte bringt. Es entsteht etwas Chlorwasserstoff, welcher sich mit der arsenigen Säure zu Wasser und sehr flüchtigem Chlorarsen umsetzt, das zugleich mit dem überschüssigen Chlorwasserstoff und den genannten flüchtigen Einmengungen in der ersten Periode der Erwärmung entweicht. Chlornatrium hat vor dem früher zu gleichem Zwecke empfohlenen Chlorammonium (Salmiak) den Vorzug, dass es, weil specifisch schwerer als die Schwefelsäure, am Boden bleibt und das entstehende Chlorwasserstoffgas somit die ganze Flüssigkeit durchströmt. Jedenfalls ist es aber zweckmässiger, nur eine arsenfreie rohe Säure, welche auch gegenwärtig keine Seltenheit ist, zur Rectification zu verwenden. Die Vorprüfung geschieht am raschesten nach dem Bettendorf'schen Verfahren (§ 67).

und des Handels.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Rectification der conc. Schwefelsäure erfordert übrigens grosse Vorsicht in der Ausführung. Die Retorte, am besten aus halbweissem Glase, woraus dieselbe vorgenommen wird, muss, um gefahrbringendes Aufstossen zu vermeiden, weniger von unten als von den Seiten und von oben erhitzt werden, was auf die Weise erreicht wird, dass man eine Retorte anwendet, deren weitester äusserer Durchmesser nur etwa ½ Zoll kleiner ist, als der innere Durchmesser der Kapelle, so dass die Sandschicht zwischen beiden Wandungen nur ¼ bis ⅓ Zoll, dieselbe aber unterhalb der Retorte mindestens 2½ Zoll beträgt, und schliesslich die Retorte ganz mit Sand überdeckt. Dem Sande unterhalb der Retorte ist gesiebte Asche noch vorzuziehen, weil letztere ein viel schlechterer Wärmeleiter ist als Sand, und man somit hierdurch die starke Erwärmung von unten noch leichter umgeht. Die Destillation selbst wird so lange fortgesetzt, bis etwa nur noch $^1/_{10}$ oder $^1/_8$ der eingelegten rohen Säure in der Retorte übrig ist. Die Fugen zwischen dem Halse der Retorte und dem der Vorlage können aus leicht erklärlichen Gründen nicht lutirt werden, auch ist es nicht anzurathen, die Vorlage durch Umschlagen von nassen Tüchern abzukühlen, dagegen ist es gut, wenn die Vorlage verhält-

nissmässig kurzhalsig und der Hals der Retorte bis in die Wölbung der Vorlage reicht. Ausserdem muss man auch darauf Acht haben, eine Retorte auszuwählen, deren Hals wenig dick im Glase ist.

§ 66. Die rectificirte reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum concentratum rectificatum s. purum*) ist eine farb- und geruchlose (Abwesenheit von schwefeliger Säure) nicht rauchende Flüssigkeit von 1,843 spec. Gew. bei + 12°, 1,842 bei + 15° C. (J. Kolb), erstarrt erst bei — 34° krystallinisch und kommt zwischen 325—326° zum Sieden. In Berührung mit der Luft zieht die concentrirte Schwefelsäure mit grosser Begierde Wasser aus derselben an, nimmt dabei an Volum und absolutem Gewichte zu, an specifischem Gewichte aber ab. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, die concentrirte Schwefelsäure so zu bewahren, dass dieselbe das oben bemerkte höchste specifische Gewicht dauernd beibehalte, daher auch die Reichspharmakopöe ein spec. Gew. = 1,840 bei + 15° C., entsprechend einem Gehalt von 98 ½ % Schwefelsäurehydrat, für genügend erklärt. Ohnedem kann die Schwefelsäure in concentrirtem Zustande niemals unmittelbar als Arzneimittel benutzt werden. Eigenschaften der rectificirten Schwefelsäure.

Mit Wasser ist die concentrirte Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mischbar; das Mischen muss aber mit grosser Vorsicht durch allmäliges Eintragen der Säure in das Wasser geschehen; es ist von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet (49 Theile Säure und 45 Theile Wasser rufen das Freiwerden von 800 Wärmeeinheiten hervor), was zum Theil in der dabei stattfindenden Raumverminderung (60 Maass höchstconcentrirte Schwefelsäure und 40 Maass Wasser geben circa 93 Maass), wesentlich aber auch in dem Entstehen bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Säure und Wasser seinen Grund hat. Die Verbindung $2HO,SO^3$ hat ein specifisches Gewicht = 1,779 bei 15° C., erstarrt bei + 4°, siedet bei 224°; die Verbindung $3HO,SO^3$ (dreifach-gewässerte Schwefelsäure) hat ein specifisches Gewicht = 1,652 bei + 15° C., erstarrt noch nicht bei — 25°, siedet zwischen 163 und 170° und kann nach dem Erkalten mit Wasser beliebig verdünnt werden, ohne dass erhebliche Erwärmung eintritt. Eine Mischung aus 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure und 5 Gewichtstheilen Wasser ist in Ph. Germ., Helvet., Austr., Russ. unter dem Namen *Acidum sulfuricum dilutum* (*Spiritus Vitrioli acidus*) officinell und besitzt ein specif. Gew. = 1,113—1,114 bei + 15° C. Ph. Brit. schreibt das Verhältniss von 1:7, Ph. Gall. von 1:9 vor.

§ 67. Man erkennt die concentrirte Schwefelsäure als solche am bedeutenden specifischen Gewichte, an der starken Wärmeentwickelung beim Eintragen in gleichviel Wasser, dem Ausgeben von schwefeliger Säure beim Erhitzen mit Kupferspähnen, endlich an der Schwärzung, welche ein Stückchen Zucker darin verursacht, besonders wenn man das Reagensglas mit dem Gemenge durch Eintauchen in warmes Wasser gelinde erwärmt. Erkennung der conc. und der verdünnten Schwefelsäure.

Die letztere Probe kann auch in zweckmässig abgeänderten Verhältnissen dazu dienen, die mit vielem Wasser verdünnte Säure zu erkennen. Man bringt nämlich auf eine weisse Untertasse einige Tropfen von der zu prüfenden sauren Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Zucker dazu und bedeckt mit der Untertasse ein Gefäss, worin Wasser im Sieden erhalten wird; die Flüssigkeit trocknet ein, und allmälig kommt ein grünlich-schwarzer Flecken zum Vorschein, wenn freie Schwefelsäure vorhanden war (Salzsäure giebt unter gleichen Bedingungen einen bräunlich-schwarzen Flecken). Die Probe hat denselben Erfolg, wenn man den sauren Tropfen zunächst ohne Zuckerzusatz eintrocknen lässt, dann mit einem

Tropfen Wasser, worin man ein Körnchen Zucker gelöst, aufweicht und hierauf von Neuem eintrocknen lässt (Salzsäure veranlasst unter solchen Verhältnissen keine Schwärzung, weil beim ersten Eintrocknen alle Salzsäure verdunstet ist). Da diese Reaction nur mit freier, nicht aber mit an Basen gebundener Schwefelsäure eintritt, auch durch keine andere Säure hervorgebracht wird, so ist dieselbe ganz besonders geeignet, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, welche Schwefelsäure-Salze enthalten können (wie z. B. im Essig), und wo daher Barytlösung nur zweideutige Resultate liefern würde, zu erforschen.

Prüfung auf Reinheit.

Die gute Beschaffenheit der Schwefelsäure wird ermittelt mittelst

a. Weingeistes: Man vermischt vorsichtig 15 Grm. von der Säure mit 45 Grm. höchstrectifficirtem Weingeist — die Mischung muss vollkommen klar sein und darf auch nach längerer Zeit keinen Absatz liefern —, gegenfalls enthält die Säure in mit Weingeist verdünnter Säure unlösliche anorganische Stoffe und war demnach nicht rectificirt. Ein weisser Absatz deutet wesentlich auf schwefelsaures Blei- oder Eisenoxyd, ein rother auf Selen. Das Bleisalz wird speciell an der weissen Trübung erkannt, welche eintritt, wenn man in einem Kelchglase zu etwas von der fraglichen concentrirten Schwefelsäure etwa ein Volumprocent concentrirte Chlorwasserstoffsäure langsam zufügt, so dass diese letztere obenaufschwimmt. Die weisse Trübung wird durch die sich bildende Verbindung $PbOSO^3,PbCl$ erzeugt;

b. Schwefelwasserstoffs: Man verdünnt 15—30 Grm. von der Säure vorsichtig mit der doppelten Menge destillirten Wassers, lässt erkalten, vermischt dann mit einem gleichen Volum gesättigten klaren Schwefelwasserstoffwassers und lässt die Mischung verschlossen stehen — es darf auch nach längerer Zeit keine gelbe Trübung und noch weniger ein gelber Niederschlag sich einstellen —, gegenfalls ist die Säure arsenhaltig. — Rascher ausführbar und nicht minder entscheidend ist nach gleicher Richtung hin die Bettendorf'sche Probe: man giebt in ein tarirtes kleines Becherglas zunächst 5 Grm. reines Wasser, darauf behutsam 15 Grm. von der fraglichen conc. Säure, senkt das Gefäss eine kurze Weile in heisses Wasser, um etwa vorhandene schwefelige Säure auszutreiben, giesst dann die noch heisse Mischung in einen Reagircylinder, worin bereits nahehin ein gleiches Volum von einer gesättigten Lösung von krystallisirtem Zinnchlorür in reiner Salzsäure enthalten ist, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser- bei Abwesenheit von Arsen zeigt sich auch nach längerer Zeit weder farbige Trübung noch Fällung. Gegenfalls färbt sich die Mischung zunächst bräunlich und allmälig scheiden sich schwarzbraune Flocken von metallischem Arsen ab.

c. schwefelsauren Eisenoxyduls: Man giesst in einen Probirkelch etwas von einer kalt gesättigten Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul und darauf behutsam dem Volum nach ebensoviel von der zu prüfenden Säure hinzu, indem man dieselbe am Glase, welches man etwas geneigt hält, langsam herunterfliessen lässt — es darf an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren, keine rothe oder braune Färbung eintreten —, gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden (vgl. § 177). — Eine einigermassen ähnliche Reaction tritt übrigens auch ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von seleniger Säure enthält. Die Reaction rührt im letzteren Falle von abgeschiedenem fein zertheilten Selen her, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, zu Boden setzt, was bei der von Salpetersäure herrührenden Reaction nicht der Fall ist. (Vgl. auch S. 127.)

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure

§ 68. Die Schwefelsäure besitzt im höchsten Grade den Charakter der Sauerheit und die Fähigkeit, chemische Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, wenn sie mit solchen in Berührung gesetzt wird. Sind diese Körper von der Art, dass eine unmittelbare Vereinigung nicht stattfinden kann, so erleiden sie in den meisten Fällen eine Umwandelung.

mithin eine Zerstörung, so dass ein neuer Körper entsteht, der dem Verbindungsbestreben der Schwefelsäure mehr oder weniger zu genügen vermag. Daher

zu Wasser,

a. findet beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser in Folge vor sich gehender Vereinigung und daraus hervorgehender Verdichtung (vgl. oben) Wärmeentwickelung statt. Es bilden sich zunächst chemische Verbindungen von Schwefelsäure mit verschiedenen Wassermengen, deren specielle physikalische Eigenschaften (specifisches Gewicht. Siedepunkt, Erstarrungspunkt) mit den berechneten nicht übereinstimmen. Mehr als drei Aequiv. Wasser nimmt die Schwefelsäure jedoch chemisch nicht auf, obwohl sie auch dann noch in hohem Grade hygroskopische Eigenschaften besitzt. Daher wird auch beim Vermischen von dreifach-gewässerter Schwefelsäure mit Schnee oder Eis eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung veranlasst, in Folge des erfolgenden raschen Zerfliessens des Schnees oder Eises;

zu Metallen,

b. veranlasst die Schwefelsäure die Oxydation der meisten Metalle, entweder, wenn mit Wasser verdünnt, auf Kosten des Wassers (Eisen, Zink. Cadmium, Zinn), oder, wenn unverdünnt und erwärmt. auf Kosten ihrer selbst (Kupfer, Quecksilber, Silber), indem sie in letzterem Falle zur Hälfte zu schwefeliger Säure desoxydirt wird. Gold und Platin werden nicht angegriffen;

zu Salzen

c. zersetzt die Schwefelsäure die Salze anderer Säuren, der Base oder des sich auf Kosten von Wasser oxydirenden Radicals sich bemächtigend und die Säure oder das Oxygenoid abscheidend, welches mit dem Wasserstoff des zerlegten Wassers zu einer sogenannten Wasserstoffsäure sich vereinigt, so bei Chlornatrium, Schwefeleisen. Dies ist eine für die chemische Technik höchst wichtige Eigenschaft der Schwefelsäure;

und zu organischen Substanzen.

d. zerstört die concentrirte Schwefelsäure fast alle organischen Substanzen, und zwar, bei Vermeidung von Wärme und einem zu grossen Uebermaass an Säure, meistentheils die Bildung von Wasser, womit ein Theil der Säure zu gewässerterer Säure sich verbindet, und gleichzeitig von einer gepaarten Schwefelsäure, deren Paarling aus Schwefelsäure und dem, was von der organischen Substanz nach Austritt von Wasserbestandtheilen übrig bleibt, besteht, veranlassend, so mit dem Weingeiste (vgl. § 142), dem Indigo. der Holzsubstanz u. v. a. In manchen Fällen, besonders bei Anwendung von rauchender oder auch von wasserleerer Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid), nimmt der Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure an der Wasserbildung Theil und der gebildete Paarling enthält auch den Rest dieser Schwefelsäure in seiner Zusammensetzung, so die Sulfessigsäure = 2HO, $C^4{}^{H^2}_{SO^2}O^3SO^3$. die Sulfobenzoesäure = $2HO,C^{14}{}^{H^4}_{SO^2}O^3SO^3$ u. s. w. Nennt man das Substituens ($SO^2$) in diesen Säuren Sulfoxyl, so können die betreffenden Säuren als sulfoxylirte Säuren bezeichnet werden (vgl. § 147 E.);

Die Schwefelsäure als Gift.

e. darf die Schwefelsäure nur nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser oder Weingeist als Arzneimittel gereicht werden. gegenfalls sie durch Zerstörung des organischen Gewebes giftig wirkt. In Fällen, wo eine derartige Vergiftung stattgefunden hat, ist die schnelle Anwendung von in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia in Verbindung mit schleimigen oder öligen Substanzen das zweckmässigste Mittel. um die in den innern Wegen noch vorhandene Säure unschädlich zu machen. Innerlich genossene verdünnte Schwefelsäure findet sich im Harne nicht als freie Säure wieder, sondern im Zustande von Schwefelsäuresalzen;

Schwefelsäuresalze.

f. verbindet sich die Schwefelsäure mit allen basischen Oxyden zu Salzen (Schwefelsäuresalze, *Sales sulfurici, Sulfates*), welche mit Ausnahme derjenigen, die Baryt, Strontian. Bleioxyd und Kalk als Basis enthalten, in Wasser mehr oder weniger reichlich löslich sind. Am wenigsten löslich (1:43000) ist der schwefelsaure Baryt. daher man sich auch eines löslichen Baryumsalzes (gewöhnlich des Chlorbaryums) zur Erkennung von Schwefelsäuresalzen in Lösungen bedient. nachdem diese letzteren zunächst mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt worden. In Wasser unlösliche

Salze werden behufs der Prüfung auf Schwefelsäure am besten zunächst in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung von chemisch reinem kohlensauren Natron gekocht, die Abkochung dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und nun eine Auflösung von Chlorbaryum zugefügt (vgl. ausserdem S. 104). Die normalen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia, dem Silberoxyd, sind vollkommen neutral, und es verhält sich in ihnen der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; man sagt daher, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure sei = $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehalts, und bezeichnet alle Schwefelsäuresalze, in welchen dieses Verhältniss obwaltet, als neutrale oder normale Schwefelsäuresalze, wiewohl die Mehrzahl von denen, welche ein Schwermetalloxyd, und besonders diejenigen, welche eine mehrsäurige Base (Thonerde, Eisenoxyd) enthalten, sauer reagiren. Die Salze der letztern Art entlassen schon bei einer Temperatur unterhalb des Rothglühens die Säure, theils als solche, theils in der Form eines Gemenges aus Säurestoffgas und Schwefeligsäuregas. Bei den meisten anderen Salzen findet solche Zersetzung erst in sehr hoher Temperatur statt (vgl. Erdmann's Journ. B. 102. S. 90 u. ff.). Ueber die Erkennung freier Schwefelsäure in sauer reagirenden normalen Schwefelsäuresalzen (z. B. schwefelsaurer Thonerde) vgl. Zeitschr. für anal. Chemie V, S. 289.

---

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht durch Ueberführung derselben in schwefelsauren Baryt, dessen Zusammensetzung = $BaOSO^3$ = 116,5, folglich $\frac{116,5}{40}$ = 2,91, d. h. jedwede Menge gewonnenen und scharf getrockneten schwefelsauren Baryts giebt durch Division mit 2,91 die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure.

## Schwefelige Säure.

$SO^2$ = 32 oder 64.

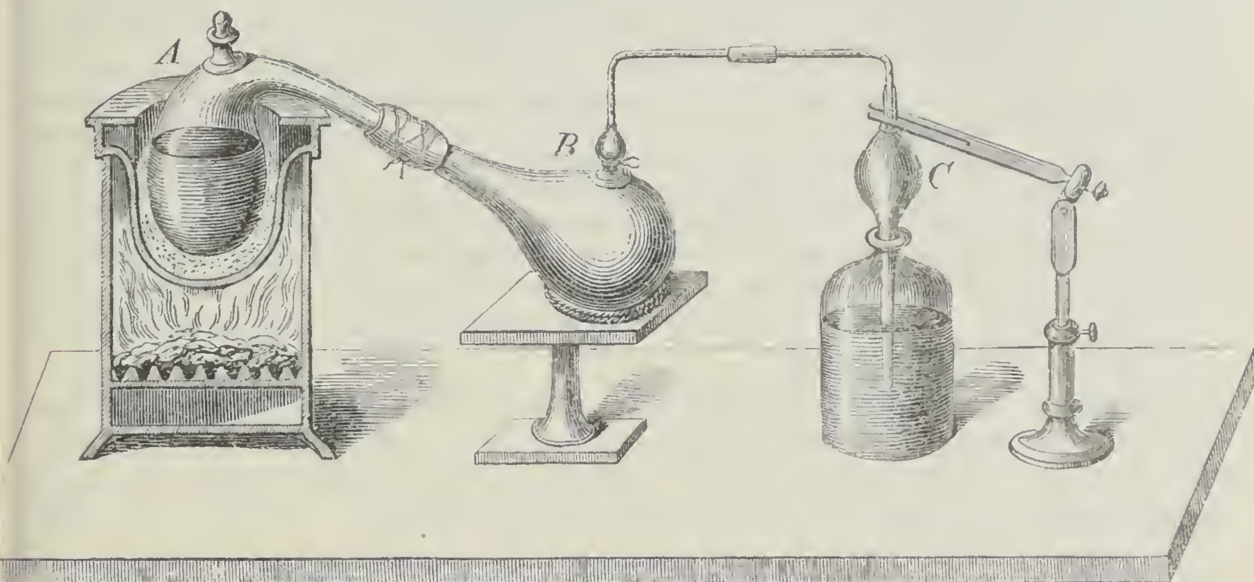
Bildung der schwefeligen Säure.

§ 69. Die schwefelige Säure (*Acidum sulfurosum*) ist das unmittelbare Product von der Verbrennung des Schwefels in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft. Sie entsteht aber auch sehr leicht aus Schwefelsäure, wenn dieser letztern $^1/_3$ des Sauerstoffs entzogen wird, so z. B. durch Erwärmen von englischer Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber, Silber, unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd ($Me + 2HOSO^3 = SO^2 + MeOSO^3 + 2HO$), ferner beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit Kohle unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ($2C + 3HOSO^3 = 3SO^2 + CO^2 + CO + 3HO$), endlich beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel ($S + 2HOSO^3 = 3SO^2 + 2HO$). Die beiden letzteren Methoden sind die wohlfeilsten und bequemsten.

Bereitung schwefeligsaurer Salze.

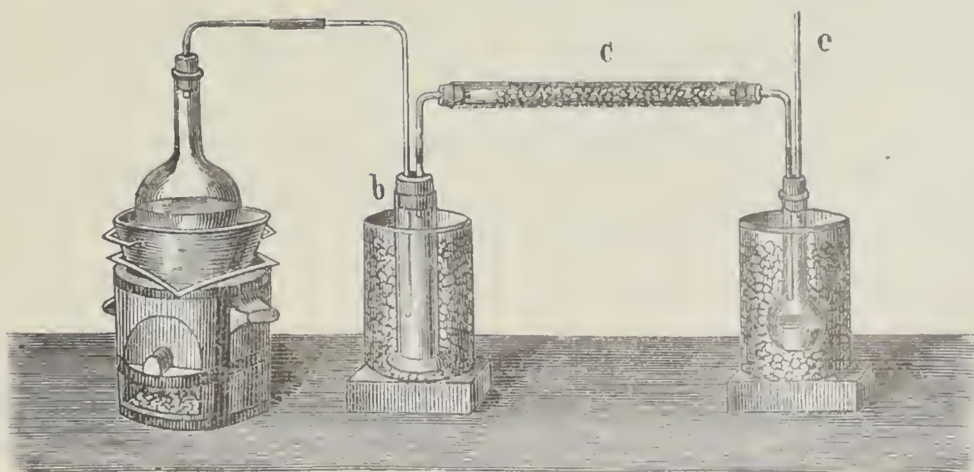
Bei Anwendung von Kohle füllt man eine Retorte *A* (Fig. 53) zur Hälfte mit linsengrossen Kohlenstückchen, fügt so viel englische Schwefelsäure, welche man vorher mit $^1/_5$—$^1/_4$ Wasser dem Gewichte nach verdünnt hat, hinzu, dass die Kohle mit letzterer einen Brei bildet, und verbindet dann die Retorte mittelst eines dicken Kittes aus Mehl, Leinmehl und Wasser und eines darüber gebundenen, mit demselben Kitte überstrichenen Leinwandstreifens luftdicht mit einer tubulirten Vorlage *B*, in deren Tubus das Gasableitungsrohr befestigt ist. Die Retorte wird in einer Sandcapelle ziemlich hoch mit Sand umgeben und erhitzt. In der Vorlage sammelt sich Wasser und etwas Schwefelsäure, während die Gase durch das Gasabführungsrohr entweichen und beliebig in Wasser, wenn es sich um die Gewinnung von wässeriger Säure handelt, oder in Lösungen von kohlensauren Al-

Fig. 53.




kalien geleitet werden können, wenn schwefeligsaures Kali, Natron oder Ammon dargestellt werden soll. Das Kohlensäure- und Kohlenoxydgas entweichen in den Raum, das Schwefeligsäuregas wird absorbirt. Um beim Nachlassen des Feuers gegen das Zurücksteigen der Flüssigkeit gesichert zu sein, ist es sehr zweckmässig, den äussern Schenkel des Gasableitungsrohrs nicht unmittelbar selbst in die absorbirende Flüssigkeit zu senken, sondern mit einem bauchförmig erweiterten Weinheber *C* zu verbinden, und den untern Stiel dieses letzten nur einige Zoll in die absorbirende Flüssigkeit tauchen zu lassen, zur Aufnahme dieser letztern aber eine mehr weite als hohe Flasche zu nehmen. Bei Anwendung solcher Vorrichtung kann, wie leicht einzusehen, ein Aufsteigen der Flüssigkeit in die Vorlage nicht eintreten, da überdem der wasserleere Raum auch zum Theil mit nicht absorbirbaren Gasarten angefüllt ist. — Fast in ähnlicher Weise kann bei Anwendung von Schwefel anstatt Kohle verfahren werden. Auf 6 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure wird 1 Gewichtstheil Schwefel in Stücken genommen. Der Schwefel schmilzt zunächst, schwimmt dann als ein durchsichtiger hyacinthrother Klumpen auf der heissen Schwefelsäure und wird allmälig gleichzeitig mit letzterer in schwefelige Säure übergeführt. Geringe Mengen von beiden gehen mit dem Wasser in die Vorlage über, die schwefelige Säure entweicht gasförmig durch das Gasableitungsrohr. Da hier keine unabsorbirbaren Gase auftreten, so ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zwar eher möglich als bei Anwendung von Kohle, wird aber bei Anwendung der obigen Vorrichtung und bei einiger Vorsicht nicht leicht eintreten.

Fig. 54.



Wasserleere flüssige schwefelige Säure.

Geschieht die Erzeugung des Schwefeligsäuregases in der Absicht, dasselbe durch Anwendung von Kälte zu flüssiger schwefeliger Säure zu verdichten, so ist dessen Erzeugung mit Anwendung von Kohle nicht zulässig, da es zu diesem Zwecke von anderen Gasen frei sein muss. Man benutzt in solchem Falle am zweckmässigsten Kupferdrehspähne und concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, und leitet das Gas zunächst in ein durch umgebendes Eis auf $0^0$ erkaltetes Gefäss (*b*, Fig. 54), darauf durch ein mit Stücken von Chlorcalcium gefülltes Rohr (*c*), um alle Feuchtigkeit zu beseitigen, und endlich in ein langhalsiges Kölbchen (*d*) von starkem Glase, welches mit einer Mischung aus Eis und Kochsalz umgeben und hierdurch bis unter $-10^0$ abgekühlt ist. Durch das in eine offene feine Spitze ausgehende Rohr (*e*) entweicht die in dem Apparate enthaltene atmosphärische Luft und das nicht verflüssigte Schwefeligsäuregas.

Eigenschaften der schwefeligen Säure.

§ 70. Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber unter gewöhnlichem Luftdrucke schon durch eine Kälte unterhalb $-10^0$, welche leicht mittelst gestossenen Eises und Kochsalzes erreicht wird, zu einer dünnen farblosen Flüssigkeit verdichtbar, welche etwas über $-10^0$ siedet und bei dieser Verdunstnng eine Abkühlung bis $-50$ bis $-60^0$ veranlasst. Bei $-75^0$ wird sie fest und krystallinisch. Das spec. Gew. ist 1,49. Das Schwefeligsäuregas hat ein spec. Gew. = 2,640 (Luft = 1), wird in starker Glühehitze nicht zersetzt und oxydirt sich in Berührung mit trockenem Sauerstoffgas nicht höher, ausgenommen bei Gegenwart von schwammigem Platin, welches sogleich die Bildung von Schwefelsäureanhydrid veranlasst. Braunes Bleihyperoxyd wird innerhalb des Gases glühend und in weisses schwefelsaures Bleioxyd übergeführt. Wasser absorbirt bei $+15^0$ C. sein 37faches Volum an Schwefeligsäuregas und giebt eine Flüssigkeit, woraus bei $0^0$ ein Hydrat auskrystallisirt, das bei $+4^0$ schmilzt. Die wässerige Lösung stellt die gewöhnliche wässerige schwefelige Säure dar, welche im höchsten Grade den erstickenden Geruch und unangenehm stechenden Geschmack des Gases besitzt. Diese wässerige schwefelige Säure bleicht Pflanzenfarben, ebenso auch viele thierische Stoffe (Wolle, Schwämme, Knochen, Darmsaiten), absorbirt an der Luft Sauerstoff und geht in wässerige Schwefelsäure über, daher die Nothwendigkeit, sie in mit Paraffin getränkten Korkstöpseln luftdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Dieselbe Verwandlung in Schwefelsäure geschieht, wenn Chlor, Brom, Iod hineingebracht werden, doch geht hier die Oxydation auf Kosten des Wassers vor sich, dessen Wasserstoff an das Oxygenoid tritt. Schwefelsäure entsteht ebenfalls und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, wenn die wässerige Lösung der schwefeligen Säure in einem verschlossenen Apparat längere Zeit bis auf $160-200^0$ C. erhitzt wird. — Gleiche Volume Schwefeligsäuregas und Chlorgas vereinigen sich im directen Sonnenlichte zu einer Flüssigkeit von erstickendem Geruche ($SO^2Cl$), welche bei $+77^0$ siedet, ein spec. Gew. von 1,66 besitzt und mit Wasser in Berührung zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sich umsetzt, daher auch wässerige schwefelige Säure und Chlorwasser beim Zusammenbringen sofort die Bildung von Schwefelsäure veranlassen.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts wässeriger schwefeliger Säure an reiner schwefeliger Säure kann am zweckmässigsten und raschesten mit einer titrirten Iodlösung ausgeführt werden (vgl. Handb. der angewandten pharmac.- und technisch-chem. Analyse S. 50).

Chemisches Verhalten.

Viele sauerstoffhaltige Körper werden in Berührung mit wässeriger schwefeliger Säure theilweis (Salpetersäure, Arsensäure, Eisenoxyd) oder

auch ganz (Iodsäure, Goldoxyd) entsauerstofft. Es beruhen hierauf manche Fälle der Anwendung der schwefeligen Säure in der chemischen Praxis und in der analytischen Chemie. Gewisse Metalle (Zink, Zinn, Eisen) werden von wässeriger schwefeliger Säure ohne alle Gasentwickelung gelöst unter Bildung von schwefeligsaurem und unterschwefeligsaurem Salze ($2Zn + 3SO^2 + Aq. = ZnOSO^2 + ZnOS^2O^2 + Aq.$ Vgl. § 71. Anmerk.). — Kohlensaure Salze werden durch schwefelige Säure zersetzt, die Kohlensäure wird ausgetrieben und es entstehen schwefeligsaure Salze (*Sales sulfurosi*, *Sulfites*), von denen fast ausschliesslich nur diejenigen, welche ein eigentliches Alkali als Basis enthalten, im neutralen Zustande in Wasser löslich sind. Die schwefeligsauren alkalischen Erden sind in einem Uebermaasse von wässeriger schwefeliger Säure löslich. Die neutralen schwefeligsauren Alkalien hinterlassen beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft schwefelsaures Salz und Schwefelmetall ($4KOSO^2 = 3KOSO^3 + KS$). Alle schwefeligsauren Salze sind übrigens leicht daran zu erkennen, dass sie beim Uebergiessen mit Salzsäure ohne vorgängige Erwärmung unter Entwickelung von durch den Geruch oder mittelst in eine Auflösung von iodsaurem Kali getauchten Stärkepapiers wahrnehmbarer schwefeliger Säure ohne gleichzeitige Trübung zersetzt werden. — Schwefelige Säure und Wasserstoff in *statu nascente* rufen die Entstehung von Schwefelwasserstoffgas hervor ($SO^2 + 3H = 2HO + HS$). Da nun auch sehr kleine Mengen von diesem letztern leicht erkennbar sind (mittelst eines in Bleiwasser getauchten Papiers oder einer verdünnten etwas alkalisch gemachten Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid), so kann dieses Verhalten auch zur Erkennung geringer Mengen von schwefeliger Säure benutzt werden. Jedenfalls muss man sich aber vorher überzeugen, dass das zur Wasserstoffentwickelung zu benutzende Zink nicht schon an und für sich in Folge eines Gehaltes an Schwefelzink beim Uebergiessen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das Auftreten von schwefelwasserstoffhaltigem Wasserstoffgas veranlasse.

---

Ueberführung der schwefeligen Säure in Unterschwefelsäure.

§ 71. Schwefelige Säure verbindet sich unter günstigen Verhältnissen (Einwirkung von schwefeliger Säure auf in Wasser feinzertheiltes reines Manganhyperoxyd unter Vermeidung aller Erwärmung) mit Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure, welche Unterschwefelsäure oder auch Dithionsäure (*Acidum subsulfuricum s. dithionicum*) genannt und deren Zusammensetzung gewöhnlich durch die Formel $S^2O^5$ dargestellt wird. Ihre Entstehung in obigem Falle lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: $MnO^2 + 2SO^2 + Aq. = MnOS^2O^5 + Aq.$ (bei Anwendung heissen Wassers entsteht schwefelsaures Manganoxydul). Durch Aetzbaryt kann das unterschwefels. Manganoxydul in Barytsalz übergeführt und aus letzterem durch verdünnte Schwefelsäure die Unterschwefelsäure abgeschieden werden. — Eine andere Erzeugungsweise von Unterschwefelsäure beruht auf dem Verhalten einer wässerigen Lösung von schwefeligsaurem Eisenoxyd, welche man durch Einleiten von Schwefeligsäuregas in Wasser, worin frischgefälltes Eisenoxydhydrat suspendirt ist, erhält, in der Wärme. Eine solche Lösung, welche dunkelroth gefärbt erscheint, wird beim Erwärmen farblos, indem $Fe^2O^33SO^2$ in $FeOSO^2$ und $FeOS^2O^5$ sich umsetzt. Aetzbaryt fällt aus der Lösung Eisenoxydulhydrat und giebt schwefeligsauren Baryt, der unlöslich ist, und unterschwefelsauren Baryt, welcher gelöst bleibt.

Unterschwefelsäure.

Die durch Zersetzung des gelösten unterschwefelsauren Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure gewonnene wässerige Lösung von Unterschwefelsäure kann durch Verdampfen in gelinder Wärme und zuletzt im luftverdünnten Raume bis zu einem spec. Gew. = 1,342 concentrirt werden; wird aber die Lösung stärker erhitzt, so zerfällt die Säure in schwefelige Säure und Schwefelsäure. Die wäs-

serige Unterschwefelsäure wird durch concentrirte Salpetersäure, wässeriges Chlor in der Kälte nicht oxydirt, zersetzt auch nicht Uebermangansäure, Mangan- und Bleihyperoxyd, Goldoxyd, liefert mit allen Basen in Wasser lösliche Salze, Unterschwefelsäuresalze (*Sales subsulfurici s. dithionici, Subsulfates*), welche in der Hitze und auch beim Kochen mit wässeriger Salzsäure in entweichende schwefelige Säure und Schwefelsäuresalz zerfallen. Hat man daher die Lösung eines Unterschwefelsäuresalzes zunächst mit etwas aufgelöstem Chlorbaryum und hierauf mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so findet, wofern nichts von einem Schwefelsäuresalz vorhanden war, in der Kälte keine Trübung statt, wohl aber allmälig, wenn das Gemisch bis zum Kochen erhitzt wird, — es fällt unter diesen Verhältnissen schwefelsaurer Baryt nieder, während gleichzeitig schwefelige Säure entweicht.

---

Ueberführung der schwefeligen Säure in unterschwefelige Säure.

Wird schwefelige Säure im Zustande neutraler Verbindung mit einem Alkali mit Wasser und Schwefel gekocht, so wird von letzterem ebensoviel, als in der schwefeligen Säure enthalten, aufgenommen. Diese letztere ist nun in eine gepaarte schwefelige Säure verwandelt, deren Paarling Schwefel ist; aus $KOSO^2$ und S ist nämlich $KO.SSO^2$ geworden. Man nennt diese Säure gewöhnlich unterschwefelige Säure oder auch dithionige Säure (*Acidum subsulfurosum s. dithionosum*) und stellt deren Zusammensetzung durch die Formel $S^2O^2$ dar. Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von wässeriger schwefeliger Säure auf Zink, Zinn, Eisen (vgl. oben)*), ebenso durch Einwirkung der Luft auf Schwefelalkalimetalle und bei der Behandlung von Schwefel mit ätzenden Alkalien auf nassem Wege (vgl. S. 106). Versucht man, die unterschwefelige Säure durch eine stärkere Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so zerfällt die freigewordene Säure allmälig mehr oder weniger vollständig, je nach der Concentration der Lösung, in Schwefel und schwefelige Säure. Dieses Verhalten wird zur Erkennung der unterschwefeligsauren Salze benutzt, kommt aber auch den tri-, tetra- und pentathionsauren Salzen zu; die ersteren unterscheiden sich aber von den drei letzteren wesentlich dadurch, dass

*) P. Schützenberger, welcher den hierbei stattfindenden Vorgang einer eingehenden näheren Prüfung unterworfen, hat nachgewiesen, dass, wie schon früher vermuthet wurde, die unterschwefelige Säure dabei nur als secundäres Product auftritt und dass zunächst unter Wasserzersetzung neben schwefeligsaurem Salze eine wasserstoffhaltige Säure entsteht, welche er hydroschwefelige Säure nennt, und deren Zusammensetzung der empirischen Formel $S^2HO^3$ entspricht, somit entstanden aus 2 Aeq. schwefeliger Säure unter Austritt von 1 Aeq. Sauerstoff und Eintritt von 1 Aeq. Wasserstoff, wonach der unmittelbare Vorgang bei Einwirkung von wässeriger schwefeliger Säure auf Zink, oder ein anderes der oben genannten Metalle, der Gleichung $2Zn + 4SO^2 + HO = 2ZnOSO^2 + S^2HO^3$ entsprechen würde. Die neue Säure ist in der Flüssigkeit frei enthalten, bedingt deren anfängliche gelbe Färbung, geht aber bei längerer Berührung mit dem überschüssigen Zink unter Abscheidung von Schwefel in Wasser und unterschwefeligsaures Zinkoxyd über, wobei die gelbe Färbung verschwindet, nämlich: $2Zn + 3S^2HO^3 = 2(ZnOS^2O^2) + 3HO + 2S$. — Die Säure aus der gelben Flüssigkeit zu isoliren war nicht möglich; als aber Schützenberger, anstatt wässeriger schwefeliger Säure, eine conc. wässerige Lösung von saurem schwefeligsaurem Natron auf Zink einwirken liess, wurde eine Flüssigkeit erhalten, worin neben einem Doppelsalz von schwefeligsaurem Natron-Zinkoxyd auch hydroschwefeligsaures Natron enthalten war. Das erstere Salz konnte durch Weingeist abgeschieden und aus der davon getrennten weingeistigen Flüssigkeit durch Abkühlung und unter sorgfältigem Vermeiden allen Luftzutritts das letztere Salz in Gestalt einer aus verfilzten farblosen feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse gewonnen werden. Uebergiesst man die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure, so wird die hydroschwefelige Säure frei und es entsteht eine tief orangegelbe Flüssigkeit, welche sich jedoch in Folge schnell eintretender Zersetzung rasch trübt und unter Abscheidung von Schwefel farblos wird. Die hydroschwefelige Säure, so wie deren Natrumsalz, zeichnet sich durch ihre ausserordentlich energische reducirende Wirkung aus. Sie fällt z. B. aus Kupfervitriollösung sehr rasch Kupferhydrür oder bei überschüssigem Kupfersalz ein Gemeng aus Kupferhydrür und metallischem Kupfer aus, reducirt aus Lösungen von salpetersaurem Silber-, Quecksilber- und Bleisalz die Metalle, entfärbt eine bedeutend grössere Menge von übermangansaurem und von saurem chromsaurem Kali, als eine entsprechende Menge von schwefeliger Säure, bleicht Indigo, Lackmus und verschiedene andere Pflanzenfarben.

sie in erwärmte concentrirte Salpetersäure behutsam eingetragen zu Schwefelsäuresalzen und freier Schwefelsäure oxydirt werden und die erzeugte Schwefelsäure zusammengenommen doppelt so viel beträgt, als erforderlich sein würde, um mit der vorhandenen Base ein neutrales Salz zu erzeugen. Ausserdem werden auch die unterschwefeligsauren Alkalien beim Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat nicht zersetzt, was mit den letzteren Salzen der Fall ist (vgl. w. u.). Unterschwefeligsaure Alkalien liefern beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft schwefelsaures Salz und Fünffach-Schwefelalkalimetalle ($4KOS^2O^2 = 3KOSO^3 + KS^5$). Man vgl. ferner § 234.

---

Ueberführung der schwefeligen Säure in Trithionsäure.

Wird in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Alkali Schwefeligsäuregas in reichlichem Uebermaass eingeleitet und diese Mischung mit gewaschenem Schwefel bei einer Temperatur zwischen 50 bis 60° C. digerirt, bis die gelbe Flüssigkeit wieder farblos geworden, so enthält letztere nun das Salz einer neuen Säure, welche Trithionsäure (Niederschwefelsäure von Gmelin) genannt worden, weil in 1 Aequiv. derselben 3 Aequiv. Schwefel enthalten sind. Die Zusammensetzung entspricht nämlich der empirischen Formel $S^3O^5$, und die Entstehung beruht darauf, dass zunächst unterschwefeligsaures Salz sich bildet, welches dann mit der schwefeligen Säure in das neue Salz und freien Schwefel sich umsetzt, nämlich: $2KOS^2O^2 + 3SO^2 = 2KOS^3O^5 + S$. Dieselbe Säure entsteht auch, wenn eine Lösung von unterschwefeligsaurem Zinkoxyd der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefelzink, nämlich: $2ZnOS^2O^2 = ZnS + ZnOS^3O^5$.

Die Trithionsäure ist isolirbar, zerfällt aber beim Erwärmen der wässerigen Lösung leicht in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Trithionsäuresalze, in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, scheiden alsbald keinen Schwefel ab, beim Erwärmen tritt aber allmälig Trübung ein. Trithionsaure Alkalien mit einer Auflösung von Aetzkali gekocht geben unterschwefeligsaures Kali und schwefeligsaures Kali ($= 2KOS^3O^5 + 3KO + Aq. = KOS^2O^2 + 4KOSO^2 + Aq.$); Einfach-Schwefelkalium, anstatt Aetzkalis, giebt nur unterschwefeligsaures Kali ($KOS^3O^5 + KS = 2KOS^2O^2$). Trithionsaure Alkalien bei Ausschluss der Luft erhitzt geben schwefelsaures Salz, schwefelige Säure und Schwefel ($KOS^3O^5 = KOSO^3 + SO^2 + S$).

---

Ueberführung der schwefeligen Säure in Tetrathionsäure und

Unterschwefeligsaure Salze, in Wasser gelöst oder zerrührt, lösen Iod ohne Färbung auf unter Bildung von Iodmetall und einem Salze einer noch schwefelreicheren gepaarten Säure, welche in 1 Aeq. 4 Aeq. Schwefel enthält, daher auch Tetrathionsäure genannt wird. Ihre Entstehung lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: $2NaOS^2O^2 + I + Aq. = NaI + NaOS^4O^5 + Aq.$). Mittelst Weingeist können beide Natriumverbindungen von einander getrennt werden.

Die Tetrathionsäure ist isolirbar und minder leicht zersetzbar als die vorhergehende; die wässerige Lösung kann durch Verdampfen concentrirt werden, die concentrirte zerfällt aber beim Erhitzen ebenfalls in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Mit einem Uebermaasse von Kalilösung erwärmt geht die Tetrathionsäure in unterschwefelig- und schwefeligsaures Kali über ($= 2KOS^4O^5 + 3KO + Aq. = 3KOS^2O^2 + 2KOSO^2 + Aq.$). Eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium anstatt Aetzkali's veranlasst die Ueberführung in unterschwefeligsaures Kali allein, doch wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden ($KOS^4O^5 + KS = 2KOS^2O^2 + S$). — Tetrathionsaures Kali bei Ausschluss der Luft erhitzt giebt schwefelsaures Kali, schwefelige Säure und Schwefel ($= KOS^4O^5 = KOSO^3 + SO^2 + 2S$).

---

in Pentathionsäure.

Endlich entsteht beim Aufeinanderwirken von Schwefelwasserstoff auf in Wasser gelöste schwefelige Säure die Pentathionsäure $= S^5O^5$ ($= 5HS + 5SO^2 = 5S + 5HO + S^5O^5$). Auch diese Säure ist isolirbar, ist im isolirten Zustande ziemlich beständig, kann im Wasserbade bis zum specif. Gew. von 1,3, im Vacuum bei + 22° C. sogar bis 1,6 concentrirt werden. Hierdurch unterscheidet sich diese

Säure wesentlich von der dithionigen Säure ($S^2O^2$), mit welcher sie in der procentischen Zusammensetzung übereinstimmt und worin sie sich auch unter dem Einflusse starker Basen verwandelt ($2KOS^5O^5 + 3 KO + Aq. = 5KOS^2O^2$) (vgl. ferner Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie B. 108 S. 123). Doch könnte die Zusammensetzung der Pentathionsäure möglicher Weise auch eine andere sein, als die angegebene, vielleicht $HS.S^4O^5$ oder $HS^2, S^3O^5$. In der That zerfällt dieselbe in der Siedehitze auch in Schwefelsäure, schwefelige Säure, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Für die letztere Art von chemischer Constitution spricht auch der Umstand, dass beim Zusatze von Kalilösung zur wässerigen Lösung der Säure sofort eine Trübung durch Abscheidung von Schwefel eintritt.

(In allen vorstehenden Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten).

## Wasserstoffsulfid.



$HS = 17$ oder $H^2S = 34$.

(*Sulfidum hydricum, Acidum sulfhydricum.*)

Schwefelwasserstoff.

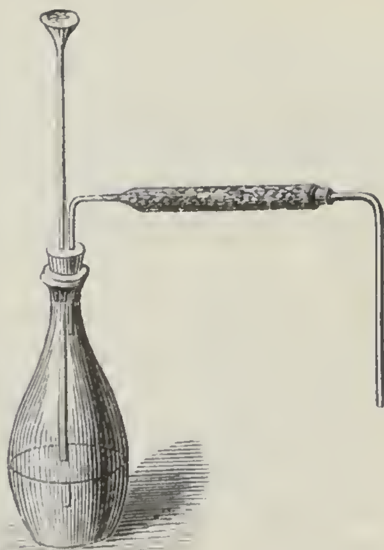
§ 72. Das Wasserstoffsulfid, gewöhnlich Schwefelwasserstoff genannt, bildet sich stets, wenn Schwefel und Wasserstoff im Momente des Austretens aus einer chemischen Verbindung zusammentreffen, so bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, bei der Zersetzung in Wasser gelöster schwefelsaurer Alkalien in Berührung mit organischen Stoffen, endlich bei der Zersetzung gewisser Schwefelmetalle, gewöhnlich Einfach-Schwefeleisen, durch mit Wasser verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Letzterer Weg wird auch gewöhnlich unter Anwendung des einen oder des andern der Fig. 55 und 56 abgebildeten Apparate behufs der künstlichen Erzeugung von Schwefelwasserstoff eingeschlagen, nämlich:



$$FeS + HOSO^3 + Aq. = HS + FeOSO^3 + Aq.$$

Apparate zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffgas.

Fig. 55.



In der Flasche des kleinen Apparats (Fig. 55) ist künstlich gewonnenes Schwefeleisen enthalten, worauf durch die Trichterröhre englische Schwefelsäure, welche mit der 4—5fachen Menge Wasser verdünnt ist, gegossen wird. Der Schwefelwasserstoff entweicht gasförmig durch das Gasabführungsrohr und kann entweder in Wasser, behufs der Gewinnung von Schwefelwasserstoffwasser, oder in Alkalilösung, behufs der Gewinnung von Alkalisulfhydrat, oder endlich in die zu fällende Metalllösung eingeleitet werden. In dem weitern Theile des Gasabführungsrohrs ist etwas Baumwolle enthalten, um bei zu stürmischer Einwirkung überspritzte kleine Theile von der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückzuhalten. — Bei qualitativen Untersuchungen kann man sich fast immer des Schwefelwasserstoffwassers bedienen. Ist es aber nothwendig, öfters längere Zeit hindurch das Gas durch eine Flüssigkeit zu leiten, so ist es zweckmässig, eines Apparats sich zu bedienen, bei welchem man den Strom des Gases willkürlich unterbrechen kann. Einen solchen stellt die nebenstehende Figur 56 dar. In dem in der innern Glocke an einem Messingstabe hängenden durchlöcherten Bleikorbe ist Schwefeleisen in groben Stücken enthalten. Der äussere Cylinder wird vor dem Einsetzen des innern bis zu $2/3$ mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, darauf bei geöffnetem Hahne der innere Apparat eingestellt und, sobald die Glocke von der Flüssigkeit erfüllt ist, der Hahn geschlossen. — Das mittelst Schwefeleisen erzeugte Schwefelwasserstoffgas enthält mehrentheils Wasserstoffgas beigemengt, was in den wenigsten Fällen von Nachtheil ist. Um aber erforder-

Fig. 5 .

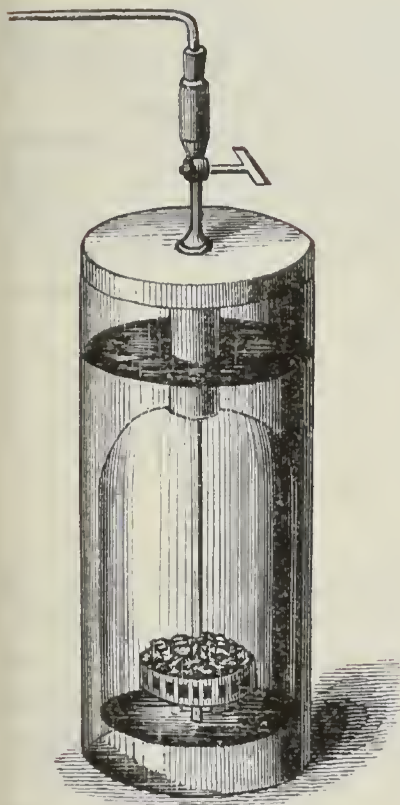
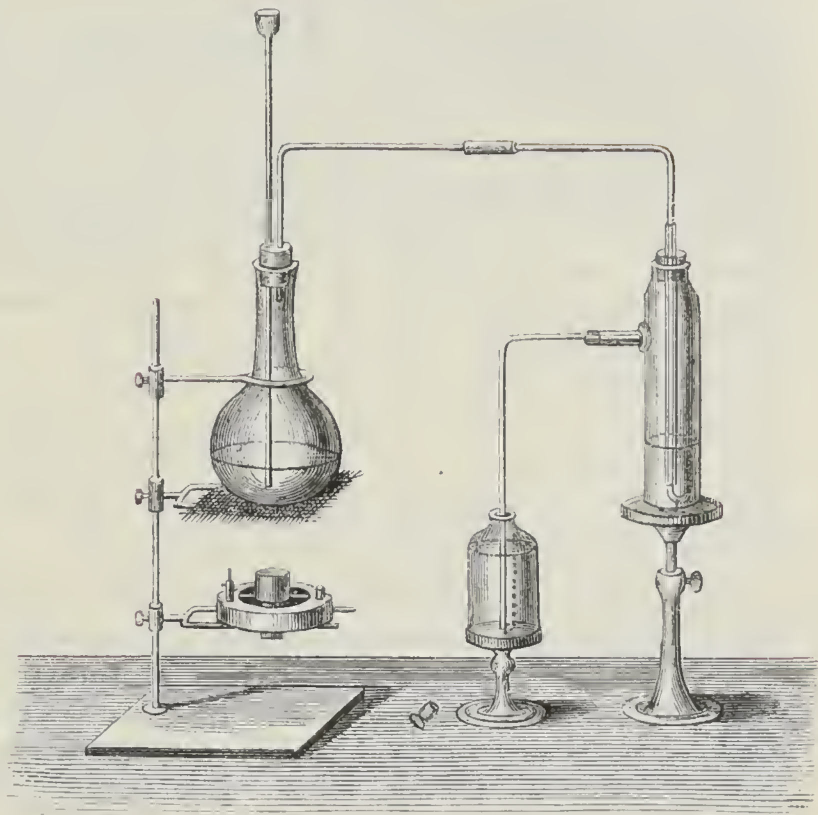


Fig. 57.



lichen Falls wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, lässt man das 3—4fache Gewicht concentrirter Chlorwasserstoffsäure (specif. Gew. = 1,18), unter gelinder Erwärmung, auf fein gepulvertes antimoniges Sulfid (schwarzes Schwefelantimon) einwirken ($SbS^3 + 3HCl + Aq. = SbCl^3 + 3HS$), wozu man sich des in obenstehender Figur (57) dargestellten Apparats bedienen kann, und leitet das Gas zunächst durch Wasser, um es von dem beigemengten Chlorantimon und Chlorwasserstoff zu befreien. Man gewinnt hierbei Antimonchlorürflüssigkeit als Nebenproduct.

Wenn das Schwefelwasserstoffgas Wasserstoffgas eingemengt enthält, so wird es von Kalilauge nur unvollständig absorbirt; enthält es Kohlensäuregas, so bringt es in Kalkwasser eine weisse Trübung hervor.

§ 73. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, verflüssigbar, sogar krystallisirbar, entzündlich. Die Producte der Verbrennung sind bei Uebermaass von Sauerstoff: Wasser und schwefelige Säure; bei Uebermaass von Schwefelwasserstoff: Wasser und abgeschiedener Schwefel. Aber auch wenn die Verbrennung des Schwefelwasserstoffgasstromes innerhalb eines übermässig grossen lufterfüllten Raumes stattfindet, kann in Folge einer durch Abkühlung bedingten unvollkommenen Verbrennung Schwefel unverbrannt abgeschieden werden. Ein Gemenge aus Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft explodirt bei Annäherung eines entflammten Körpers mit grosser Heftigkeit; fein zertheilte Metalle (z. B. Kupfer, Silber), können unter Umständen ähnliche Erscheinungen hervorrufen unter Bildung von Schwefelmetall und Wasser. — Das Schwefelwasserstoffgas ist giftig, in Wasser bis zum 2- bis 4fachen Volum (je nach der Temperatur) löslich. Die Lösung führt gewöhnlich den Namen Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrothionica s. hydrosulfurata*). Man nimmt zu dessen Bereitung frisch ausgekochtes und bei Abschluss der Luft wieder erkaltetes destillirtes

Eigenschaften des Schwefelwasserstoff.

Wasser, gegenfalls es durch Abscheidung von Schwefel in Folge der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs der im Wasser gelösten Luft auf den Wasserstoff weisslichtrübe wird. Aus gleichem Grunde muss das Schwefelwasserstoffwasser, wenn es seine Wirksamkeit unvermindert bewahren soll, in vollkommen angefüllten und mittelst paraffingetränkter Korkstöpseln luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Auch durch gewisse in Lösung befindliche höhere Oxyde und Chloride (z. B. Eisenoxyd und Eisenchlorid), ebenso durch Chlor, Brom und Iod, durch Chlor-, Brom- und Iodsäure und durch schwefelige Säure wird aus dem Schwefelwasserstoff Schwefel abgeschieden. Findet sich dagegen mit Schwefelwasserstoff imprägnirtes Wasser bei einer Temperatur zwischen 40 und 50$^0$ mit Luft in Berührung, so entsteht nebst Wasser gleichzeitig auch Schwefelsäure. Der aus Schwefelwasserstoff durch Einwirkung oxydirender Mittel abgeschiedene Schwefel erscheint immer weiss, nie gelb, und ist im Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Chemisches Verhalten des Schwefelwasserstoffs.

In chemischer Beziehung verhält sich das Wasserstoffsulfid wie eine Säure, daher auch die ehemals übliche Benennung Hydrothionsäure, und verbindet sich mit alkalischen Sulfureten zu Sulfhydraten, so mit Schwefelkalium zu Kalium-Sulfhydrat = KS, HS. Es schlägt die meisten Schwermetalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle von verschiedener Färbung nieder, jedoch unter verschiedenen Bedingungen. So werden gewisse Metalle sowohl aus neutraler, als auch aus alkalischer und aus nicht allzuviel überschüssige Säure enthaltender Lösung niedergeschlagen (Zinn, wenn es in der Lösung als Oxydul oder Chlorür enthalten, Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Silber), andere werden nur bei vorwaltender freier Säure, nicht aber wenn die Lösung alkalisch ist, niedergeschlagen (Zinn, wenn es als Oxyd oder Chlorid enthalten, Arsen, Antimon, Gold, Platin); bei noch anderen findet nur dann eine Fällung statt, wenn die mineralsaure Lösung neutral oder alkalisch reagirt, nicht aber wenn sie ein gewisses Uebermaass von Mineralsäure enthält (Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran). In Lösungen, welche alkalische, alkalisch-erdige und rein erdige Oxyde oder Chloride enthalten, entsteht durch Schwefelwasserstoff unter keinen Umständen eine Fällung. Alle diese Verhältnisse machen den Schwefelwasserstoff zu einem höchst wichtigen Reagens. Der sogenannte *Liquor vini probatorius* der älteren, die *Aqua hydrosulfurata acidula* der neueren Pharmakopöen ist im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Weinsäure, um die Fällung solcher Metalle, die aus saurer Lösung nicht fällbar sind, namentlich Eisen, zu verhindern. — In den sogenannten geschwefelten Mineralwässern findet sich das Wasserstoffsulfid fertig gebildet vor und kann hier, wie anderweitig, leicht durch den Geruch, die Wirkung auf Blei- und Silbersalze und auf eine alkalische verdünnte Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid (vgl. § 226) erkannt werden. Die quantitative Bestimmung geschieht am schnellsten mittelst einer titrirten Iodlösung.

Flüssiger Schwefelwasserstoff.

Ausser dem gasförmigen Schwefelwasserstoffe, worin beide Elemente zu gleichen Aequivalenten enthalten sind, ist noch eine zweite schwefelreichere Verbindung bekannt, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur ölartig flüssig, von braungelber Farbe, sehr widerlichem Geruche, im Wasser untersinkend. Sie entsteht, wenn die

wässerige Lösung eines alkalischen Polysulfurets in mässig concentrirte Salzsäure gegossen wird. Durch vieles Wasser, noch leichter beim Zusammenbringen mit alkalischen Lösungen, wird sie schnell zersetzt in Schwefelwasserstoff und sich abscheidenden Schwefel. In neuerer Zeit hat A. W. Hofmann eine Verbindung von Strychnin mit einem Schwefelwasserstoff kennen gelehrt, dessen Zusammensetzung der Formel $HS^3$ (H = 1, S = 16) entsprach, und bei der Zerlegung jener Verbindung durch conc. Schwefelsäure in Gestalt farbloser durchsichtiger Oeltropfen abgeschieden wurde. Diese Oeltropfen halten sich längere Zeit unverändert, zerfallen aber schliesslich in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

## 4. Selen.

Se = 39,7 oder 79,4.

§ 74. Das Selen wurde 1817 von Berzelius im Schwefelschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm aufgefunden und in Rücksicht auf manche Uebereinstimmungen mit dem Tellur mit obigem Namen (abgeleitet von σελήνη, Mond) belegt. Es ist in diesem Schlamme in der Form von freiem Selen, Selenquecksilber, selensaurem und selenigsaurem Bleioxyd enthalten. Es kommt ursprünglich nur im Mineralreiche vor, und zwar nie frei, sondern immer in Verbindung mit anderen Körpern, besonders Metallen, am häufigsten mit Blei (bei Tilkerode am Harz), aber auch da nur sparsam, gehört daher zu den seltneren chemischen Elementen. Im isolirten Zustande erscheint der Selen starr, ist ein Nichtleiter der Elektricität, stellt sich entweder amorph oder krystallinisch dar, erscheint im ersteren Falle durchscheinend roth, besitzt ein spec. Gew. = 4,3, schmilzt etwas über 200° C. und liefert dann langsam erstarrend eine dunkelgraue krystallinische Masse, deren spec. Gew. = 4,8 und zum Schmelzen eine weit höhere Temperatur bedarf. Es siedet bei 700°; der Dampf ist gelb, fängt an der Luft Feuer, verbrennt mit bläulicher Flamme zu farblosem gasigen Selenoxyd SO und fester seleniger Säure $SO^2$ unter Verbreitung eines höchst unangenehmen Geruches nach faulem Rettig, welcher von dem Selenoxyd herrührt und für die Erkennung des freien, sowie des mit Metallen verbundenen Selens charakteristisch ist. Von conc. Schwefelsäure wird das Selen mit grüner Farbe gelöst, durch Wasser wieder abgeschieden. Von Salpetersäure wird es zu seleniger Säure oxydirt. Durch Schmelzen mit Salpeter entsteht selensaures Kali. Selen.

Die selenige Säure ($SO^2$) krystallirt in farblosen Prismen, bildet etwas über 200° C. ein tief gelbes Gas, ist in Wasser löslich, giebt nur mit den eigentlichen Alkalien im Wasser lösliche Salze. Die übrigen Salze werden durch Salpetersäure und Salzsäure gelöst, sofern diese letztere nicht die Entstehung eines anderweitigen unlöslichen Chlormetalls veranlasst. Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Lösung der selenigen Säure und ebenso in den Lösungen der selenigsauren Salze in Salzsäure einen citrongelben Niederschlag (ein Gemenge aus Selen und Schwefel) hervor, welcher in Salmiakgeist unlöslich ist. Schwefelige Säure scheidet unter ähnlichen Verhältnissen reines Selen ab in Gestalt eines prächtig zinnoberrothen Pulvers, welches noch unter 100° schwarz wird.

Die Selensäure ($SO^3$) kann durch Zersetzung des in Wasser suspendirten selensauren Bleioxyds (durch Fällung eines Bleisalzes mittelst selensauren Kalis gewonnen) mittelst Schwefelwasserstoffs, wobei Schwefelblei und Selensäure, welche letztere in das Wasser übergeht, entstehen, gewonnen werden. Die filtrirte farblose Lösung kann concentrirt werden, bis der Siedepunkt auf 290° C. gestiegen, darüber hinaus zerfällt die Säure in selenige Säure und Sauerstoff. Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure üben auf die Selensäurelösung keine Wirkung aus; beim Kochen mit Salzsäure dagegen geht die Selensäure, sowohl die freie als auch die an Basen gebundene, langsam unter Chlorentwickelung in selenige Säure über. Letzteres Verhalten und die Löslichkeit des selenigsauren Baryts in Salzsäure wird zur Unterscheidung des selensauren Baryts von schwefelsaurem benutzt. Selensäure.

## 5. Tellur.

Te = 64 oder 128.

Tellur.

§ 75. Das Tellur wurde 1782 von Müller v. Reichens ein in siebenbürgischen Golderzen entdeckt, von Klaproth näher erforscht und mit obigem, aus der Mythologie entlehnten Namen (Tellus, Erde) belegt. Es ist ein seltener Körper, wird zuweilen frei (gediegen), meistens aber in Verbindung mit Metallen angetroffen. Im freien Zustande bietet es ganz das Aussehen eines Metalles dar, besonders ist es dem Antimon sehr ähnlich, aber leichter schmelzbar als dieses, besitzt ein spec. Gew. = 6,258, ist ein Halbleiter der Elektricität, in Glühehitze verdampfbar. Der Dampf entzündet sich an der Luft, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme zu telluriger Säure, welche einen dicken weissen Rauch bildet und schwach säuerlich riecht, aber nur dann einen Rettiggeruch hat, wenn das Tellur selenhaltig ist, wie nicht selten der Fall. Es löst sich in concentrirtester Schwefelsäure mit Purpurfarbe und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird das Tellur zu tellurige Säure, durch Schmelzen mit Salpeter zu Tellursäure oxydirt.

Tellurige Säure.

Die tellurige Säure, $TeO^2$, ist fest, schmelzbar und verflüchtigbar, in Wasser wenig, mehr in Salzsäure löslich. Schwefelwasserstoff fällt aus letzter Lösung braunschwarzes telluriges Sulfid ($TeS^2$) nieder. Schwefelige Säure fällt aus einer concentrirten warmen, viel freie Salzsäure haltenden Lösung alles Tellur als amorphes schwarzes Pulver nieder, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. — Die Tellursäure, im freien Zustande durch Zersetzung des tellursauren Baryts mittelst Schwefelsäure gewonnen, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen sechsseitigen prismatischen Krystallen ($3HO, TeO^3$), welche, bis zum beginnenden Glühen erhitzt, in wasserfreie Säure übergehen, die eine schöne pomeranzengelbe Masse bildet, in Wasser, kalter Salzsäure, kalter und heisser Salpetersäure und in Kalilauge unlöslich ist, in höherer Temperatur in Sauerstoff und weisse pulverige tellurige Säure zerfällt. Die in Wasser gelöste Tellursäure wird durch Schwefelwasserstoff in der Kälte langsam, schneller in der Wärme unter Abscheidung von Tellursulfid, $TeS^3$, zersetzt (Unterschied von Selensäure); schwefelige Säure scheidet unter ähnlichen Verhältnissen Tellur als schwarzes Pulver ab; Salzsäure damit gekocht giebt unter Entwickelung von Chlor tellurige Säure.

Tellur und Tellurerze, mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben einen weissen Beschlag, welcher beim Daraufblasen mit der Flamme verschwindet (wie es unter ähnlichen Verhältnissen mit Antimon der Fall ist) und dabei, wenn man die Reductionsflamme anwendet, die Flamme grün färbt. — Reibt man die auf Tellur zu prüfende Substanz mit Soda und etwas Kohle zusammen und erhitzt das Gemenge im Kölbchen bis zum Schmelzen, so färbt sich, wenn man etwas frisch ausgekochtes Wasser auf die erstarrte Masse fallen lässt, nach einer Weile das Wasser durch Tellurnatrium intensiv purpurroth.

## 6. Chlor.

Cl = 35,5.

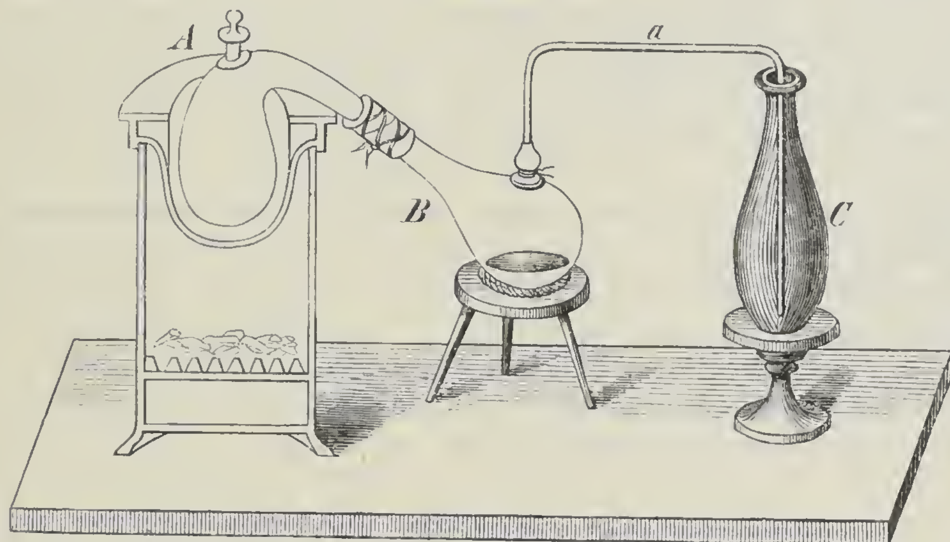
Geschichtliches über das Chlor.

§ 76. Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Behandlung eines Braunsteinerzes mit Salzsäure entdeckt und im Sinne der damals herrschenden phlogistischen Theorie dephlogistisirte Salzsäure genannt, später erhielt es den Namen oxydirte Salzsäure, bis endlich 1809 durch die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard einerseits und von H. Davy anderseits seine Eigenthümlichkeit als einfaches Element festgestellt und demselben von Davy der Name Chlorine (abgeleitet von χλωρός, grünlichgelb) mit Beziehung auf seine Farbe gegeben

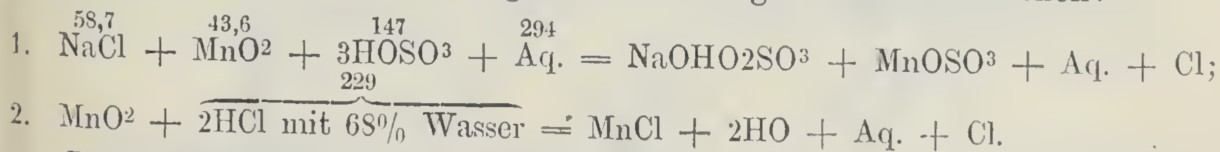
wurde, welcher später die obige Abkürzung erfuhr. — Das Chlor ist in der Natur sehr verbreitet, aber nie frei, sondern fast immer in Verbindung mit Metallen, am allerhäufigsten mit Natrium im Chlornatrium oder sogenannten Kochsalz. Man scheidet das Chlor aus dem Chlornatrium gewöhnlich mittelst Manganhyperoxyds (Braunstein) ab nach vorgängiger Verwandlung desselben in Chlorwasserstoff durch Hilfe von wasserhaltiger Schwefelsäure, und zwar entweder, indem man ein Gemeng aus je einem Gewichtstheile Kochsalz und gepulvertem Braunstein in einem Kolben oder einer Retorte (Fig. 58) von passender Grösse mit einem Gemisch aus 3

Gewinnungsweise.

Fig. 58.




Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und doppelt soviel Wasser übergiesst und gelinde erwärmt, oder indem man in einem ähnlichen Apparat mit 1 Gewichtstheil grob gepulvertem Manganhyperoxyd und 3 Gewichtstheilen roher starker Salzsäure von 1,16 specifischem Gewicht, deren Aequivalent 114,5 ist, da darin auf 36,5 Chlorwasserstoff (= HCl) 78 Wasser enthalten sind, in gleicher Weise operirt. Die Retorte ist mit einer Vorlage *B* luftdicht verbunden, worin etwas Wasser, zur Aufnahme der unzersetzt entweichenden Salzsäure bestimmt, enthalten ist; durch das Gasableitungsrohr *a* wird das Chlorgas in das Gefäss *C* übergeführt, welches entweder leer oder mit Wasser oder mit irgend einer andern Flüssigkeit, je nach dem Zwecke der Chlorentwickelung, gefüllt ist. Beide Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen: Gewinnung von Chlor mittelst Braunstein,



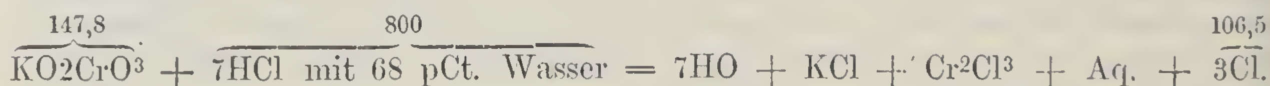
1. $\overset{58,7}{NaCl} + \overset{43,6}{MnO^2} + \overset{147}{3HOSO^3} + \overset{294}{Aq.} = NaOHO2SO^3 + MnOSO^3 + Aq. + Cl;$

2. $MnO^2 + \overbrace{2HCl \text{ mit } 68\% \text{ Wasser}}^{229} = MnCl + 2HO + Aq. + Cl.$

Beim Zusammenbringen von flüssiger Chlorwasserstoffsäure mit Manganhyperoxyd färbt sich in der Kälte die Flüssigkeit braun, indem sich wohl zunächst Manganchlorid oder Manganhyperchlorid bildet, welches aber sehr bald, besonders beim Erwärmen, in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt.

Der oben im Verhältnisse zu letzteren Zahlen vorgeschriebene grosse Ueberschuss an Braunstein ist nothwendig, weil der Braunstein des Handels niemals reines Hyperoxyd ($MnO^2$), sondern mehrentheils ein Gemenge aus letzterem mit sauerstoffärmeren Manganerzen und Ganggestein ist, welches selten mehr als 70 pCt. wirklichem Hyperoxyd entspricht. Man entgeht

jedoch solcher Unsicherheit, welche es unmöglich macht, von vornherein die Menge des zu erzeugenden Chlors zu berechnen, wenn man anstatt Braunstein rothes d. h. zweifach-chromsaures Kali ($KO2CrO^3$) anwendet und dieses in ähnlicher Weise mit roher Chlorwasserstoffsäure von 1,16 specifischem Gewicht oder 32 pCt. Säuregehalt behandelt. Es entstehen dabei Wasser, Chlorkalium und Chromchlorid, und $^3/_7$ des Chlors werden frei, nämlich

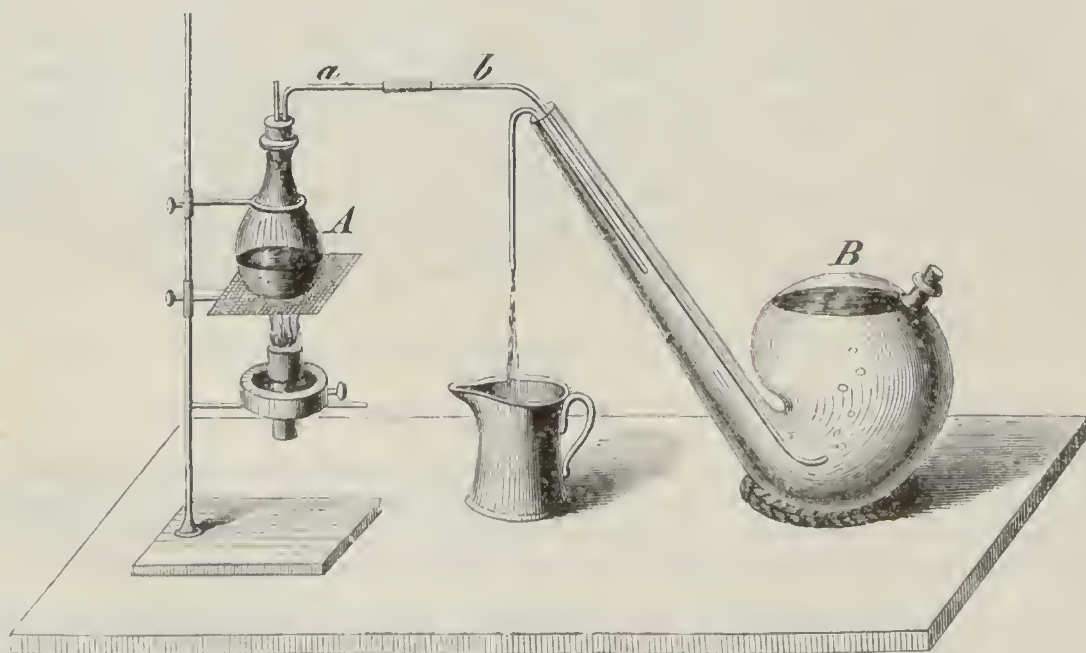


$$\overbrace{KO2CrO^3}^{147,8} + \overbrace{7HCl \text{ mit } 68 \text{ pCt. Wasser}}^{800} = 7HO + KCl + Cr^2Cl^3 + Aq. + \overbrace{3Cl.}^{106,5}$$

mittelst chromsauren Kalis.

50 Grm. rothes chromsaures Kali und 275 Grm. rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew. liefern somit auf diese Weise sehr nahe 36 Grm. (denn 147,8 : 106,5 = 50 : 36) oder gegen 11 $^1/_2$ Liter Chlorgas, welche 5—6 Liter Wasser zur Absorption bedürfen, also 10 — 12 Pfd. Chlorwasser. Die Temperatur des absorbirenden Wassers darf nicht unter + 4$^0$ herabsinken, gegenfalls sich ein schuppig krystallisirendes Chlorhydrat (Cl + 10HO) bildet, welches leicht das Rohr verstopft. Am zweckmässigsten ist eine Temperatur zwischen + 9 bis + 10$^0$ C. Die Bildung dieses krystallinischen Chlorhydrates wird auch beobachtet, wenn ein Gefäss mit gesättigtem Chlorwasser in eine bis unter 0$^0$ abgekühlte Kältemischung getaucht wird. — Bei dieser Bereitungsweise des Chlorwassers wird nur wenig oder gar keine Chlorwasserstoffsäure unzersetzt verflüchtigt, einerseits weil wegen der Auflöslichkeit des chromsauren Kalis die Säure allseitig mit dieser zersetzenden Substanz in Berührung sich befindet, andererseits weil die zur Austreibung des Chlors nothwendige Temperatur hier keine sehr hohe zu sein braucht, so dass bei Anwendung der im Vorhergehenden angegebenen Gewichtsmenge von den Materialien die Operation sehr leicht über der Weingeistlampe und bei Anfangs sehr gelinder Erwärmung vorgenommen werden kann.

Fig. 59.



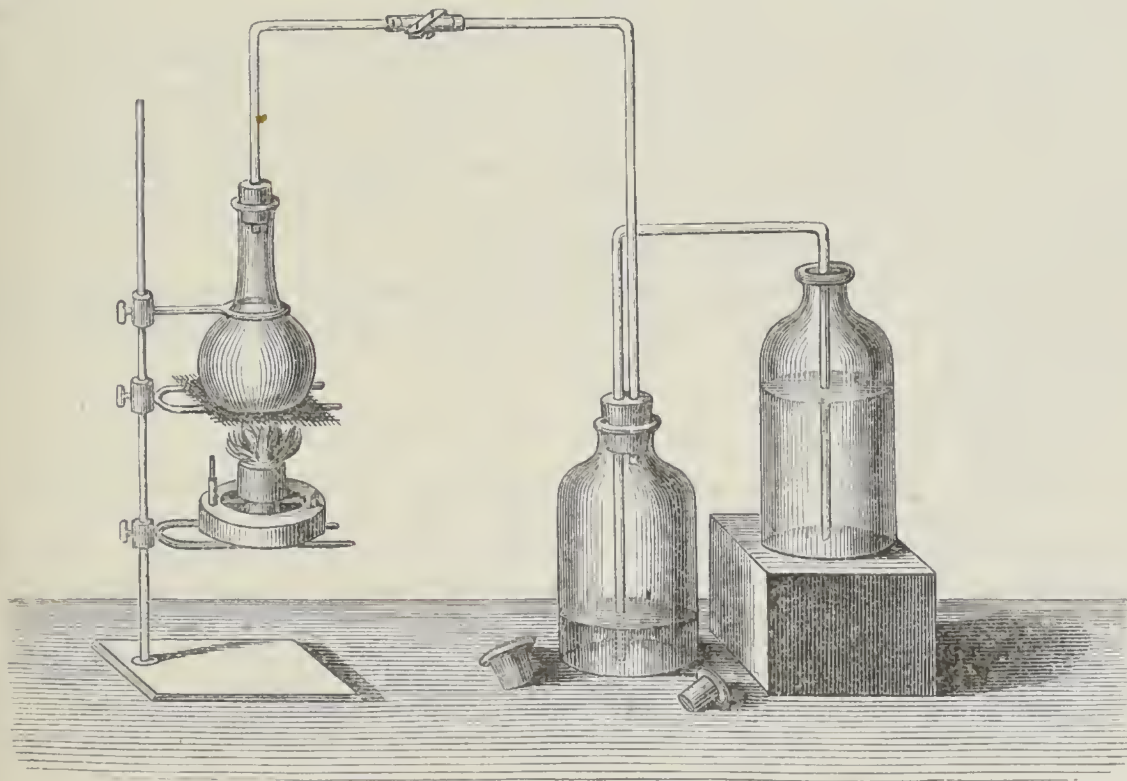

Bereitung des Chlorwassers.

In den Kolben *A* (Fig. 59) wird zuerst die Salzsäure, sodann das feingeriebene chromsaure Kali eingetragen, das Ganze wird wohl umgeschüttelt, die Flasche hierauf mit einem tubulirten Kautschuckstöpsel, worin das Gasabführungsrohr *a*

eingepasst ist, verschlossen und gelind erwärmt. Sobald durch das sich entwickelnde Chlor die atmosphärische Luft ausgetrieben und Chlorgas aus dem offenen Rohr ausströmt, wird letzteres, dessen äusseres Ende etwas verschmälert und mit Talg überzogen ist, durch Einschieben in das an *b* bereits befindliche Stückchen Kautschuckrohr mit *b* luftdicht verbunden und die Gasentwickelung bei ganz mässigem Feuer unterhalten. Das Gas steigt in *B*, welches ganz vollständig mit destillirtem Wasser angefüllt ist, in die Höhe und wird in Folge des stattfindenden Druckes ziemlich rasch absorbirt. Bei zu rascher Entwickelung muss das Feuer für eine kurze Zeit entfernt werden. Sobald die Flüssigkeit in dem Entwickelungsgefässe dunkelgrün erscheint, ist die Chlorentwickelung vollendet. Man nimmt das Gasleitungsrohr auseinander, damit nach Entfernung des Feuers das Chlorwasser nicht in das Entwickelungsgefäss übersteige, und giesst, in dem Maasse, als das Wasser innerhalb des Retortenhalses herabsinkt, das anfangs herausgeflossene Wasser nach. Sobald keine weitere Absorption stattfindet, wird die Retorte in die dazu bestimmten Gefässe entleert, natürlich unter Beobachtung der durch die schädlichen Wirkungen des Gases auf die Athmungsorgane gebotenen Vorsichtsmaassregeln. Nöthigenfalls kann zwischen der Flasche *A* und der Retorte *B* auch eine Mittelflasche mit etwas Wasser angebracht werden, wenn das Chlorgas vor seinem Eintritte in *B* gewaschen werden soll.

Als Recipient für das Chlorwasser können auch, anstatt der Retorte, mit noch grösserer Bequemlichkeit 2 Flaschen von angemessener Grösse benutzt werden, wie durch die Figur 60 dargestellt ist. Beide Flaschen sind mit

Fig. 60.



gut passenden Glasstöpseln versehen und dienen überhaupt als Vorrathsgefässe für das Chlorwasser. Bei Ausführung der Operation wird die eine Flasche mit Wasser ganz gefüllt und darauf mit einem gut passenden doppeltdurchbohrten und mit Paraffin durchtränkten Korkstöpsel verschlossen; in dem einen Tubus dieses letzteren ist ein im rechten Winkel gebogenes zweischenkeliges Glasrohr angebracht, dessen vertikaler Theil sogleich unterhalb des Stöpsels ausmündet, während der äussere horizontale Theil mittelst eines Stückes Kautschuckrohres diese Flasche mit dem Gasentwickelungsapparate zu verbinden bestimmt ist. In die zweite Oeffnung des Stöpsels ist der eine längere vertikale Schenkel eines dreischenkligen Glasrohres, eingelassen so dass derselbe bis auf etwa 1 Zoll vom Boden des Gefässes hinabreicht, während der zweite vertikale Schenkel inner-

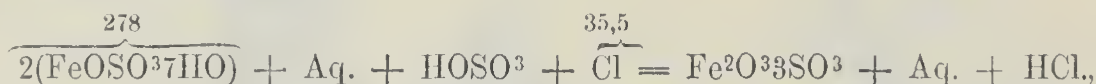
halb der zweiten etwas höher gestellten, aber leeren Flasche ausmündet. Nachdem Alles also vorgerichtet, wird der Chlorentwickelungsapparat erwärmt und, sobald Chlorgas aus demselben auszuströmen beginnt, die atmosphärische Luft folglich ausgetrieben ist, die Verbindung mit der mit Wasser angefüllten Flasche hergestellt. Das Chlorgas, dessen Entwickelung man möglichst langsam vor sich gehen lässt, sammelt sich in der ersten Flasche, während das Wasser in dem Maasse in die leere zweite Flasche überfliesst. Sobald dies sich vollendet, wird das verbindende Kautschuckrohr durch Schnüren oder besser mittelst einer Klammer verschlossen, der Chlorentwickelungsapparat entfernt, und das Uebrige bedeckt sich selbst überlassen, bis das Wasser allmälig zurückgestiegen und mit dem Chlorgase sich gesättigt hat. Man nimmt dann den tubulirten Stöpsel sammt Röhrenapparat hinweg, verschliesst die Flaschen mit den Glasstöpseln und bewahrt die erstere als Vorrathsgefäss für das Chlorwasser an einem dunkeln Orte auf. Man umgeht auf diese Weise das lästige Ausfüllen und erhält eine möglichst gesättigte Lösung. — Benutzt man, anstatt der mit Paraffin durchtränkten Korkstöpsel, Stöpsel aus vulkanisirtem Kautschuck, so kann das Chlorwasser etwas schwefelsäurehaltig werden, was in gewissen Fällen, z. B. bei der Prüfung auf schwefelige Säure, vermieden werden muss.

Erkennung des Chlors und

§ 77. Das **Chlorwasser** (*Aqua chlorata*, *Liquor Chlori*) ist an der blassgelblichen Farbe, dem eigenthümlichen höchst verletzenden Geruche, der bleichenden Wirkung, welche es auf vegetabilische Farbestoffe (z. B. Lackmus, Indigo) ausübt, ferner an dem Verhalten zu iodkaliumhaltigem Stärkekleister (welcher dadurch gebläuet wird) und zu einer klaren Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure (Abscheidung von schwefelsaurem Baryt) leicht erkennbar. Es soll dem Gewichte nach 0,4% Chlor (Ph. Germ.) und wohl auch etwas darüber enthalten, was man am besten durch quantitative Feststellung seiner oxydirenden Wirksamkeit ermitteln kann. Als Mittel hierzu können a) krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul, auch b) arsenige Säure dienen.

Prüfung des Chlorwassers.

a) Schwefelsaures Eisenoxydul in etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst wird durch Chlorwasser unter Bildung von Chlorwasserstoff in schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt, nämlich:

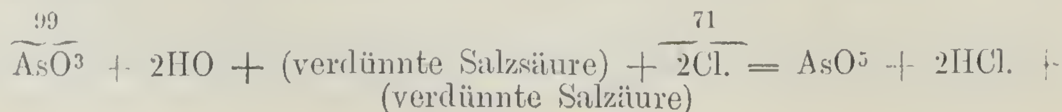


$$\overbrace{2(FeOSO^3 7HO)}^{278} + Aq. + HOSO^3 + \overbrace{Cl}^{35,5} = Fe^2O^3 3SO^3 + Aq. + HCl.,$$

oder 1 Gewth. Chlor = 7,83 Gewth. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul; d. h. in derjenigen Menge Chlorwassers, welche erfordert wird, um 7,83 Decigrm. des genannten Salzes zu oxydiren, ist 1 Decigrm. freies Chlor enthalten. Bei Ausführung des Versuchs wird die angegebene Menge des Eisenoxydulsalzes in etwas Wasser gelöst, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und von einer abgewogenen oder abgemessenen Quantität (da die Dichte des Chlorwassers nur sehr unbedeutend von der des reinen Wassers abweicht) des fraglichen Chlorwassers unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzugegeben, bis die Oxydation vollendet. Dass letzteres geschehen, erkennt man sehr leicht mittelst einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz, wovon man mehrere Tropfen auf eine Glasscheibe verbreitet und von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe mit einem Tropfen von der Mischung berührt. So lange noch Bläuung eintritt, muss mit behutsamem Zusatze von dem zu prüfenden Chlorwasser zu der Eisenlösung fortgefahren werden. Sobald die Reaction ausbleibt, ist die Oxydation vollendet, und man bestimmt nun das Gewicht oder das Volum, in K.-C. ausgedrückt, des verbrauchten Chlorwassers, welchem ein Gehalt von 1 Decigrm. Chlor entspricht.

Quantitative Prüfung des Chlorwassers.

b) Arsenige Säure in verdünnter Salzsäure gelöst, wird durch Chlorwasser unter Bildung von Chlorwasserstoff zu Arsensäure oxydirt, nämlich



$$\overbrace{AsO^3}^{99} + 2HO + (\text{verdünnte Salzsäure}) + \overbrace{2Cl.}^{71} = AsO^5 + 2HCl. + (\text{verdünnte Salzäure})$$

folglich 1 Gewth. Chlor sehr nahe = 1,4 Gewth. arseniger Säure, d. h. 1,4 Gewth. arseniger Säure absorbirt bei der Ueberführung in Arsensäure 1 Gewth. Chlor, daher 1,4 Decigrm. arseniger Säure in dieser Beziehung = 7,83 Decigrm. krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls. Bei Vornahme des Versuchs wird die arsenige Säure in einem kleinen Salzkolben in der 50fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 offic. reine Salzsäure auf 9 Wasser) gelöst, die Lösung durch einige Tropfen Indigolösung bläulich gefärbt und von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers unter Schütteln hinzugegeben, bis Entfärbung eintritt. Das Chlor, welches bei Abwesenheit von arseniger Säure auf die blaue Färbung sogleich bleichend einwirken würde, übt im gegenwärtigen Falle diese Wirkung erst dann aus, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Diese Prüfung hat demnach vor der mit Eisenoxydullösung den Vorzug der grösseren Bequemlichkeit, erfordert aber doch wegen der grossen Giftigkeit des Prüfungsmittels besondere Vorsicht. — Anstatt der arsenigen Säure kann mit grosser Bequemlichkeit auch der offic. Liquor Kali arseniosi benutzt werden. Derselbe enthält $^1/_{90}$ arsenige Säure, folglich enthalten 126 Decigrm. desselben = 1,4 Decigrm. arseniger Säure. Das Reagens wird zunächst mit Salzsäure angesäuert, dann gebläuet und weiter wie oben angegeben verfahren.

Chlorwasser muss vor dem Zutritt des Lichts geschützt aufbewahrt werden, gegenfalls es allmälig ärmer an freiem Chlor wird, indem unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoff entsteht und Sauerstoff frei wird. Nach Millon und Barreswil soll dabei auch etwas Ueberchlorsäure erzeugt werden. Man bewahrt das Chlorwasser gewöhnlich in schwarzen Gläsern auf. Dem schwarzen Glase ähnlich verhält sich rothes, gelbes und grünes Glas; in blauem oder violettem dagegen geht der Uebergang des Chlors in Chlorwasserstoff ebenso schnell wie in farblosem Glase vor sich.

Wird Chlorwasser in einem mit gut schliessendem Glaspfropfen versehenen Glase mit etwas Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, so entsteht Quecksilberchlorid, dessen saure Reaction auf Zusatz von Chlornatrium verschwindet, während bei Gegenwart von Chlorwasserstoff die saure Reaction bleibt. Wird, anstatt Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber genommen und das Schütteln eine etwas längere Weile anhaltend fortgesetzt, so geht das Chlor in den Zustand von unlöslichem Quecksilberchlorür über, während der vorhandene Chlorwasserstoff unverändert bleibt, mittelst Lackmuspapier erkannt und mittelst Silberlösung quantitativ bestimmt werden kann.

§ 78. Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grünlich-gelbes Gas von höchst erstickendem Geruch und giftig, dessen spec. Gew. bei $0^0$ = 2,45 (Luft = 1), 1000 K.-C. (1 Liter) wiegen demnach 3,13 Grm.; es kann durch Druck und Abkühlung (6 Atmosphären bei $0^0$) zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1,38 specif. Gew. verdichtet werden, welche bei — $110^0$ noch nicht erstarrt, bei — $34^0$ siedet. 1 Vol. Wasser absorbirt zwischen 10 und $12^0$ C. $2^1/_2$ bis 3 Vol. davon. — Das Symbol des Chlors ist Cl, dessen Werth = 15,75, wenn es 1 Volum, und = 35,5, wenn es 1 Aequiv. oder 1 At. ausdrücken soll. 1 Volum Chlorgas ist nämlich gleichwerthig $^1/_2$ Volum Sauerstoffgas, folglich $^1/_2$ Aequivalent Sauerstoff. Chlorgas verhält sich gegen viele Körper (Arsen, Antimon, Wismuth) wie eine Feuerluft, ebenso ist das Chlor auch ein Säureerzeuger, so namentlich dem Wasserstoff gegenüber, mit dem es die sogenannte Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoffchlorid, *Chloridum hydricum*) liefert. Mit den Metallen verbindet es sich zu Chlormetallen (*Chloreta*, wenn sie nicht saurer Art sind, und *Chlorida* in letzterem Falle). Wie mit Sauerstoff und Schwefel gehen manche Metalle auch mit Chlor Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, welche dann in der Benennung in ähnlicher

Eigenschaften des Chlors.

Chemisches Verhalten des Chlors.

Weise unterschieden werden, z. B. Quecksilberchlorür, *Chloretum hydrargyrosum*, und Quecksilberchlorid, *Chloretum hydrargyricum*. Der erstere Name bezeichnet die chlorärmere, der letztere die chlorreichere Verbindung.

Chlormetalle. Die Chlormetalle werden übrigens nur ausnahmsweise mittelst Chlors unmittelbar dargestellt, gewöhnlich bedient man sich, wenn die zu erzeugenden Verbindungen in Wasser löslich sind, der Chlorwasserstoffsäure, welche man entweder auf das betreffende Metall (Eisen, Zink, Zinn), oder auf dessen Oxyd oder kohlensaures Salz einwirken lässt. Im ersten Falle wird der Wasserstoff der Säure frei, im zweiten entsteht aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Oxyds Wasser, während beide Radicale zu einem Chlormetalle sich vereinigen. Man nannte daher früher und wohl auch jetzt noch zuweilen die Chlormetalle chlorwasserstoffsaure oder auch salzsaure Salze (*Sales muriatici*). — Manche Chlormetalle sind in nicht allzuhoher Temperatur verflüchtigbar und lassen sich sublimiren (Chlorquecksilber, Chloreisen), oder auch destilliren (Chlorzinn, Chlorantimon, Chlorarsen). Je nachdem das Product nach der Condensation fest, teigig oder flüssig ist, wurde es in früherer Zeit Sublimat oder Blumen (z. B. *Sublimatum mercuriale; Flores Martis*), Butter (z. B. *Butyrum Antimonii*), oder Oel (z. B. *Oleum Arsenici*) genannt, welche Bezeichnungen wohl noch zuweilen der Kürze wegen gebraucht werden. Andere Chlormetalle sind zwar leicht schmelzbar, aber nicht verflüchtigbar (Chlorsilber), noch andere werden beim Erhitzen zersetzt und hinterlassen das Metall rein (Chlorgold, Chlorplatin). Gewisse Chlormetalle werden durch Wasser mehr oder weniger zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Metalloxyd, welches entweder in der chlorwasserstoffhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt (Chloralumium, Chlormagnesium), oder niederfällt, und zwar entweder rein (Antimonchlorid), oder mit einem Theile der unzersetzt gebliebenen Chlorverbindung verbunden als sogenanntes Oxychlorür (sauerstoffbasisches Chlormetall), wie z. B. das antimonige Chlorid. Die meisten lösen sich aber unverändert in Wasser auf und bleiben nach dem Verdunsten des Wassers als solche zurück, wie z. B. sämmtliche Chloralkalimetalle. Mit dem Namen Acichloride bezeichnet man gewisse verflüchtigbare Verbindungen höherer Chloride mit den entsprechenden sauren Oxyden, so dass Chromacichlorid = $CrCl^3 2CrO^3$, welches aber auch als gechlorte Chromsäure = $Cr^{O^2}_{Cl}$ betrachtet werden kann. Auch diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und reiner Metallsäure, welche beide zusammen in dem Wasser gelöst bleiben, z. B. $Cr^{O^2}_{Cl} + HO = HCl + CrO^3$. — Viele Chlormetalle gehen Verbindungen unter einander ein und es entstehen hieraus die sogenannten Chlorsalze (*Chlorosalia*), so die Chloralkalimetalle mit Gold-, Quecksilber- und Platinchlorid, z. B. das Natrium-Goldchlorid oder chlorgoldsaure Clornatrium (*Chloruras natricus* = $NaCl,AuCl^3$), das Kalium-Platinchlorid (*Chloroplatinas kalicus* = $KCl,PtCl^2$) u. s. w.

Chlorsalze.

Erkennung der Chlormetalle. Unter den Chlormetallen sind besonders das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich und bilden sich, wenige Fälle ausgenommen, wenn zu einer Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff oder ein Chlormetall, wenn in noch so kleiner Menge, enthält, ein aufgelöstes Silberoxyd oder Quecksilberoxydulsalz zugesetzt wird. Es dient daher auch eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Erkennungsmittel (Reagens) für derartige Verbindungen, wobei jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass die entsprechenden Brommetalle sich ähnlich verhalten (vgl. § 87). Auch ist Chlorsilber gewöhnlich die Form, worin das Chlor übergeführt wird, wenn der Chlorgehalt irgend eines chlorhaltigen Körpers dem Gewichte nach bestimmt werden soll. Das Chlorsilber hat die Zusammensetzung $AgCl = 108 + 35{,}5 = 143{,}5$. Nun ist aber $\frac{143{,}5}{35{,}5} = 4{,}04$, folglich giebt jedwede Menge Chlorsilber durch 4,04 getheilt als Quotienten die dieser Menge Chlorsilber entsprechende Menge Chlor. — Chlorsilber ist in wässerigem Ammoniak, ebenso in Lösungen von Cyankalium und von unterschwefeligsaurem Natron reichlich löslich (vgl. § 234).

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt werden die Chlormetalle mit wenigen Ausnahmen (die Chlorverbindungen des Quecksilbers, Silbers,

Bleies) rasch in Chlorwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und schwefelsaures Metalloxyd übergeführt. Bei vorgängigem Zusatze von chromsaurem Kali entsteht die obenerwähnte gechlorte Chromsäure $Cr^{O^2}_{Cl}$ (nämlich $NaCl + KOCrO^3 + 4HOSO^3 = NaOHO2SO^3 + KOHO2SO^3 + Cr^{O^2}_{Cl}$), welche in Gestalt eines tief rothbraunen Dampfes entweicht und sich in der Vorlage zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit verdichtet, die in Wasser gegossen ölähnlich zu Boden sinkt, allmälig aber als Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure aufgelöst wird und beim Sättigen mit Salmiakgeist eine citrongelbe Flüssigkeit giebt, welche nun Chlorammonium und chromsaures Ammoniumoxyd enthält. Brommetalle und Iodmetalle geben unter ähnlichen Verhältnissen kein chromhaltiges Destillat, folglich bei nachherigem Zusatze von Wasser und Alkali keine gelbgefärbte Mischung. Man benutzt dieses Verhalten, um Brommetalle auf beigemengte Chlormetalle zu prüfen. — Durch Erwärmen mit einem Uebermaasse von Salpetersäure werden die meisten Chlormetalle leicht und vollständig zersetzt, es entweicht Chlor, gechlorte salpetrige Säure und salpetersaures Salz bleibt zurück. Die Verbindungen des Chlors mit Eisen, Zink, Kupfer, Cadmium werden nur schwierig und unvollständig, Chlorsilber und Quecksilberchlorid erst bei langer Erhitzung zersetzt.

Wird etwas von einem Chlormetalle einer auf dem Oehre des Platindrahts aufgeschmolzenen, mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle zugefügt und letztere dann von Neuem erhitzt, so erscheint der Saum der Flamme durch sich verflüchtigendes Chlorkupfer schön blau gefärbt.

§ 79. Das Chlor ist unter Beihülfe des Lichts und auch der Wärme ein kräftiges Zersetzungsmittel des Wassers, daher die Nothwendigkeit, Chlorwasser vor dem Lichtzutritte zu bewahren. Aber auch bei Ausschluss von Licht und Wärme findet eine Zersetzung von Wasser durch Chlor statt, nämlich bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sauerstoffabsorbirenden Substanz, gleichviel ob einer anorganischen, z. B. Eisen- und Quecksilberoxydulsalze, schwefelige und arsenige Säure, oder einer organischen (vgl. unten). Von letzterer Art sind aber alle von Pflanzen und Thieren abstammenden farbigen, riechenden und inficirenden Körper. In Berührung mit Wasser und solchen Körpern verwandelt sich das Chlor auf Kosten des Wassers in Chlorwasserstoff, und die genannten Körper werden durch Oxydation zerstört. Auf diesem chemischen Verhalten des Chlors beruht im Wesentlichen dessen Wirksamkeit als oxydirendes, Farben, Geruche und Miasmen zerstörendes Mittel. Das unmittelbar dabei Wirksame ist aber der Sauerstoff, welcher, durch Vermittelung des Chlors aus seiner Verbindung mit Wasserstoff abgeschieden, im Momente des Freiwerdens eine viel kräftigere Wirkung äussert, als in Gasform. Auf manche wasserstoffhaltige Körper wirkt aber das Chlor auch unmittelbar entwasserstoffend ein, wie z. B. auf Schwefelwasserstoff, Stickstoffwasserstoff oder Ammoniak u. s. w. Viele organische Zusammensetzungen werden vom Chlor in eigenthümlicher Weise verändert. Es wird demselben durch Chlor Wasserstoff entzogen, welcher in Form von Chlorwasserstoff austritt, während dessen Stelle in der Verbindung durch gleichviel Aequivalente Chlor eingenommen wird. Man sagt, Chlor substituirt sich den Wasserstoff, und daher auch die allgemeinen Ausdrücke Substitutionen, Substitutionsproducte; denn es bleibt dieses Verhalten nicht auf Chlor beschränkt, sondern kommt auch noch anderen Elementen und sogar gewissen Zusammensetzungen (z. B. $NO^4$, $NH^2$) zu. Die sogenannten gechlorten oder chlorirten organischen Säuren, Aethere, Alkaloide sind Verbindungen der Art.

Chemische Wirksamkeit des Chlors.

Chlor als bleichendes Agens.

Aehnliche Vorgänge finden auch beim Bleichen der Gewebe durch Chlor statt, wenn letzteres in nicht hinreichend verdünntem Zustande und nicht mit der nöthigen Vorsicht angewandt wird. Es tritt Chlor in die Zusammensetzung der vegetabilischen Faser ein unter Verdrängung einer entsprechenden Menge Wasserstoffs und kann durch nachheriges Spülen mit Wasser und alkalischen Laugen nicht wieder entfernt werden. Bleiben solche Gewebe späterhin längere Zeit im lufttrockenen Zustande verpackt auf dem Lager liegen, so erleidet die chlorhaltige Faser allmälig eine Entmischung, das Chlor tritt in Gestalt von Salzsäure aus und diese vernichtet den Zusammenhang des Gewebes, welches mürbe wird und zerfällt. Man hat in neuerer Zeit in dem schwefeligsauren Natron ein Mittel kennen gelernt, solchen Uebelstand zu beseitigen. Wird nämlich das mittelst Chlor gebleichte Zeug darauf zunächst durch ein Bad von diesem Salze genommen, so wird unter Verwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure alles Chlor in Chlorwasserstoff übergeführt und kann nun durch alkalische Laugen weggenommen werden. Man nennt daher auch ein solches Gemisch aus schwefeligsaurem und kohlensaurem Natron in Bezug auf diese Anwendung Antichlor.

Erkennung latenten Chlors.

In derartigen und noch manchen anderen organischen Verbindungen, z. B. den Chloräthern, kann das Chlor nicht unmittelbar durch Silberlösung erkannt werden. Behufs der Erkennung des Chlors in solchem Falle kann man je nach der Art der Substanz in verschiedener Weise verfahren: a) Man tränkt die Substanz (gebleichtes Garn, Leinwand, Papier), nachdem sie mit destillirtem Wasser vollkommen ausgewaschen worden, mit einer verdünnten Lösung von reinem Kali oder Natron, lässt dann trocken werden, äschert ein, nimmt die Asche mit Wasser auf, versetzt die filtrirte Lösung mit reiner Salpetersäure im Uebermaass und fügt nun Silberlösung hinzu. b) Man tränkt gröbliches Pulver von reinem Aetzkali oder Natron mit der Substanz, wenn diese flüssig und entzündlich ist, zündet an, behandelt den Rückstand nach dem Verlöschen wie im Vorhergehenden. c) Man leitet die Substanz dampfförmig über in einem Verbrennungsrohre von 1—1½′ Länge bis zum Glühen erhitzten reinen Aetzkalk. Nach dem Erkalten schüttelt man den Inhalt des Rohrs in ein Becherglas aus, übergiesst zunächst mit Wasser, fügt dann reine Salpetersäure im Uebermaass hinzu und prüft schliesslich mit Silberlösung (vgl. ausserdem unter Chloroform). d) Wenn die Substanz nicht flüssig ist, mengt man dieselbe mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor), bringt die Mischung in ein an einem Ende verschlossenes Verbrennungsrohr, und darauf noch eine Lage unvermischten Aetzkalks und erhitzt die Röhre von vorn beginnend allmälig, so weit die Füllung reicht, bis zum Glühen. Nach dem Erkalten verfährt man mit dem Rückstande wie im Vorhergehenden.

Chlor und Sauerstoff.

§ 80. Dem Sauerstoff gegenüber verhält sich Chlor als Radical und geht mit ersterem zahlreiche Verbindungen ein, welche sämmtlich saurer Art sind. Die Vereinigung geht jedoch niemals unmittelbar vor sich, sondern zunächst ausschliesslich unter Vermittelung basischer Oxyde, gegen welche Chlor ein ähnliches Verhalten darbietet wie Schwefel. Es theilt sich in die Bestandtheile des Oxydes, indem einerseits ein Chlormetall und andererseits eine Sauerstoffverbindung entsteht, deren Sauerstoffgehalt abhängig ist von dem Grade der Verdünnung der alkalischen Lösung und von der Höhe der Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht. Ist die alkalische Lösung sehr verdünnt und wird jede Erwärmung möglichst vermieden, so geht die Reaction zwischen je 2 Aequiv. vom Oxyd und vom Chlor vor sich und es entsteht ein unterchlorigsaures Salz, z. B.



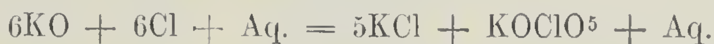
$$2KO + 2Cl + Aq. = KCl + KOClO + Aq. \quad (O = 8 \text{ genommen}).$$

Unterchlorige Säure.

Die unterchlorige Säure, *Acidum hypochlorosum* = ClO, ist isolirbar, stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein orangegelbes Gas dar, welches in niederer Temperatur (— 10°) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit sich condensiren lässt, in höherer unter Explosion in ein Gemeng aus Sauerstoffgas und Chlorgas (1 : 2), dessen Volum ½mal grösser ist als das Volum der verbundenen Gase, sich zersetzt, vom

Wasser in sehr reichlicher Menge (das 200fache Volum) absorbirt wird, damit eine dunkelgelbe Flüssigkeit liefernd. Eine solche Lösung wird erhalten, wenn durch eiskaltes Wasser, worin Quecksilberoxyd, das auf nassem Wege gewonnen und nachträglich bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt worden, suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird. Man hat hierbei darauf zu sehen, dass das Quecksilberoxyd stets im Ueberschuss vorhanden sei, damit kein Quecksilberchlorid, sondern nur unlösliches braunes Oxychlorid (2HgO.HgCl) sich erzeuge. Nach beendigter Operation wird die Flüssigkeit abgegossen und durch Absetzen klären gelassen. Die unterchlorige Säure wirkt dem Chlor ähnlich oxydirend, Farben, Gerüche und Miasmen zerstörend, und wird zu solchen Zwecken in der Form von sogenanntem Chlorkalk (*Calcaria chlorata*), einem Gemenge aus basischem Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk (beide in wasserhaltigem Zustande) angewandt (vergl. § 266).

Ist die alkalische Lauge, worin das Chlor eingeleitet wird, concentrirt oder verdünnt, aber heiss, so nehmen an der Reaction je 6 Aeq. Alkali und Chlor Theil und die Endproducte sind auf 5 Aeq. Chloralkalimetall 1 Aeq. chlorsaures Salz, nämlich:



$$6KO + 6Cl + Aq. = 5KCl + KOClO^5 + Aq.$$

Die Chlorsäure, *Acidum chloricum* = $ClO^5$, ist in wässeriger Form isolirbar, Chlorsäure.
am besten aus chlorsaurem Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie stellt dann eine farblose saure Flüssigkeit dar, welche Lackmuspapier röthet, und erst nach längerer Zeit bleicht; ist aber durch Wärme und Licht leicht zersetzbar, ebenso durch Chlor- und Schwefelwasserstoff und durch schwefelige Säure. Sie bildet mit den Basen nur lösliche Salze, welche besonders an ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure erkenntlich sind; sie werden nämlich beim Uebergiessen damit unter Auftreten grünlichgelber erstickender Dämpfe von Chlor und Chloro-Chlorsäure zersetzt. Dagegen wird die Lösung durch wässerige schwefelige Säure nicht unmittelbar wahrnehmbar verändert, wodurch sich die chlorsauren Salze von den gegen Chlorwasserstoffsäure sich ähnlich verhaltenden iod- und bromsauren Salzen unterscheiden, deren Lösung bei allmäligem Zufügen von wässeriger schwefeliger Säure durch Abscheidung von Iod und Brom braun oder gelb gefärbt wird. Nichtsdestoweniger kann aber schwefelige Säure doch zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Chlorsäuresalzen benutzt werden. Fügt man nämlich zur Lösung eines chlorsauren Salzes soviel schwefelsaure Indiglösung zu, als gerade zur Hervorbringung einer wahrnehmbaren bläulichen Färbung erforderlich, und darauf tropfenweis wässerige schwefelige Säure — so wird die blaue Farbe schnell zerstört. Diese Reaction ist so empfindlich, dass dadurch noch $^1/_{10000}$ eines Chlorsäuresalzes nachweisbar ist. Man muss sich jedoch zuvor von der Abwesenheit eines Bromsäuresalzes überzeugt haben, da diese sich unter gleichen Verhältnissen ähnlich verhalten. — Von Chlorsäuresalzen ist besonders das chlorsaure Kali wichtig, welches behufs der Verwendung in der Technik im Grossen bereitet wird und auch als Arzneimittel Anwendung findet (vgl. § 212).

---

Das chlorsaure Kali zerfällt bei einer Temperatur zwischen 352° und 400° C. Ueber-
in Chlorkalium, Sauerstoff und überchlorsaures Kali, nämlich: $2KOClO^5 = KCl + 4O + KOClO^7$, welches in Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser von chlorsäure.
dem Chlorkalium leicht trennbar ist. Aus dem überchlorsauren Kali kann die Ueberchlorsäure durch vorsichtige Destillation mit einem Uebermaass (1 : 4) von conc. Schwefelsäure abgeschieden werden.

Die Ueberchlorsäure, = $ClO^7$, stellt in concentrirtem Zustande eine farblose Flüssigkeit von hohem spec. Gewicht (bis 1,820), hohem Siedpunkt (bis 200°) und, im Verhältniss zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, grosser Beständigkeit dar, doch wird die höchst concentrirte Säure ($HO,ClO^7$) in Berührung mit oxydirbaren Substanzen (Papier, Holz, Holzkohle) sehr rasch zersetzt, unter Explosion und Feuererscheinung. Sogar ohne eine solche äussere Veranlassung kann bei höchstconcentrirter Säure eine derartige plötzliche Zersetzung eintreten. Die Lösung in Wasser dagegen ist sehr beständig, bleicht weder Lackmus noch Indigo,

zersetzt nicht Chromsäure, entfärbt eine Lösung von übermangsaurem Kali erst nach längerer Zeit. — Alle Salze sind in Wasser löslich. Das Kalisalz bedarf von kochendem Wasser das 6fache, von kaltem das 80fache zur Lösung. Das Natronsalz dagegen ist zerfliesslich. Wässerige Salzsäure zersetzt die überchlorsauren Salze nicht (Unterschied von den chlorsauren).

---

Chlorige Säure.

Wird chlorsaures Kali bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sauerstoffabsorbirenden Substanz, z. B. Zucker, arsenige Säure, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht die Chlorsäure in chlorige Säure, *Acidum chlorosum,* $ClO^3$, über. —

Die chlorige Säure ist ein tief grünlichgelbes Gas, das sich im Wasser bis zum zehnfachen Volum mit gelbrother Farbe löst und bei einer Temperatur von etwa 60° C., zuweilen auch weit darunter, unter Explosion in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zerfällt. Die wässerige Lösung bleicht Pflanzenfarben. Von den chlorigsauren Salzen sind das Silber- und Bleioxydsalz nur wenig in Wasser löslich, daher krystallinische Niederschläge von chlorigsaurem Bleioxyd und Silberoxyd entstehen, wenn die nicht allzuverdünnte Lösung eines chlorigsauren Alkalis mit aufgelöstem salpetersaurem Blei- oder Silberoxyd versetzt wird. Die arsenige Säure wird durch chlorige Säure nicht zu Arsensäure oxydirt, wie es z. B. durch wässerige Lösungen von Chlor und unterchloriger Säure der Fall ist. — Neuere Versuche und Erfahrungen über Darstellung und Eigenschaften der chlorigen Säure hat M. Brandau mitgetheilt in Ann. d. Chem. und Pharm. B. 151, S. 340 u. ff.

---

Unterchlorsäure.

Durch conc. Schwefelsäure wird chlorsaures Kali zerlegt, und unter Bildung von schwefelsaurem und überchlorsaurem Kali ein gasförmiges grünlichgelbes, zu einer rothen Flüssigkeit condensirbares Product erzeugt, welches der Formel $ClO^4$ entsprechend zusammengesetzt ist und gewöhnlich Unterchlorsäure genannt wird, in der Wirklichkeit aber als eine Doppelsäure betrachtet werden muss, nämlich als $ClO^3ClO^5$. Der Vorgang bei deren Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$3KOClO^5 + 4HOSO^3 = 2(KOHO2SO^3) + KOClO^7 + ClO^3ClO^5.$$

Die Unterchlorsäure ist sehr leicht und unter heftiger Explosion zersetzbar, daher gefährlich zu bereiten und zu handhaben. Sie giebt mit Basen chlorsaure und chlorigsaure Salze.

---

Euchlor.

Wird chlorsaures Kali mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so entsteht unter Auftreten von freiem Chlor ein dem Chlorgas ähnliches, aber dunkler gefärbtes Gas, welches durch Abkühlung bis unter −18° zu einer rothen Flüssigkeit sich condensiren lässt. Dieser Körper wurde früher, eben in Bezug auf seine dunklere Farbe, Euchlor genannt, hat aber gegenwärtig den Namen Chloro-Chlorsäure erhalten. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $Cl^3O^{13}$. Es ist also zweifach-chlorsaure chlorige Säure, deren Entstehung sich durch nachstehendes Schema veranschaulichen lässt:



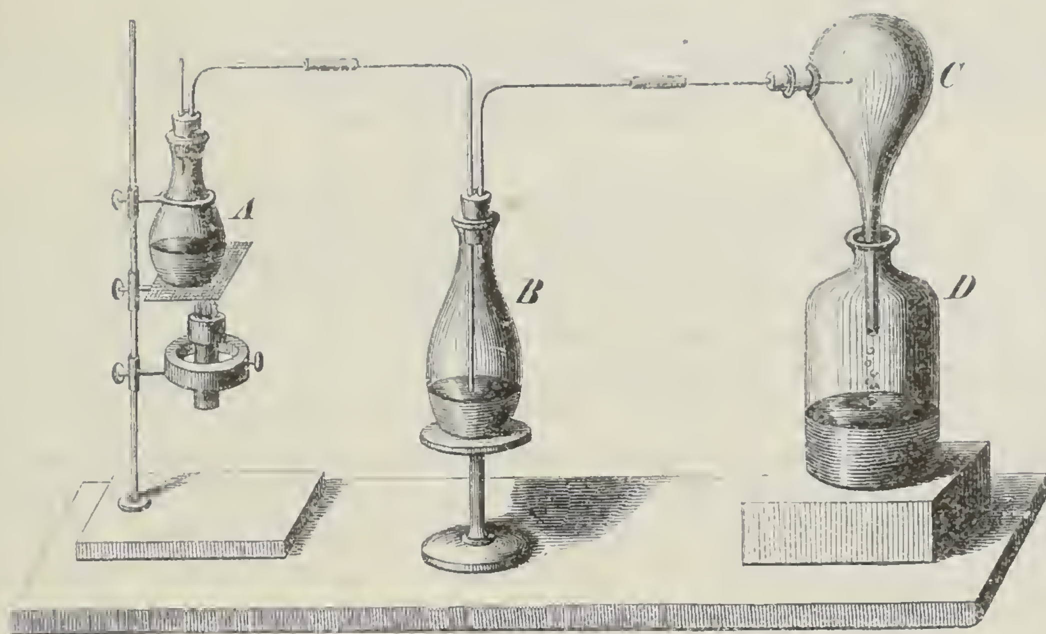
$$3KOClO^5 + 5(HCl + Aq.) = 3KCl + 2Cl + ClO^32ClO^5 + 5HO + Aq.$$

Die Chloro-Chlorsäure ist ebenfalls unter Explosion leicht zersetzbar.

Halb-Chlorschwefel.

§ 81. Trockenes Chlorgas wird von Schwefel sehr rasch absorbirt und zunächst eine Verbindung aus 1 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Schwefel (Halb-Chlorschwefel = $S^2Cl$, wenn S = 16, oder Einfach-Chlorschwefel = SCl, wenn S = 32) erzeugt. Fig. 61 stellt eine zur Darstellung dieses Präparates sehr bequeme Vorrichtung dar. *A* der Kolben mit den Materialien zur Entwickelung von Chlor (rothes chromsaures Kali und Salzsäure), *B* eine Flasche mit englischer Schwefelsäure, worein das

Fig. 61.




Bereitung des Chlorschwefels.

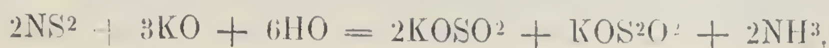
Chlorgas zunächst geleitet wird, um demselben die Feuchtigkeit zu entziehen; *C* ist eine tubulirte Vorlage, über deren Wandungen Schwefel, welchen man hineingebracht und durch Erwärmen geschmolzen hat, durch Hin- und Herschwenken ausgebreitet worden ist. In die Flasche *D* fliesst der Chlorschwefel ab. Es enthält immer etwas überflüssigen Schwefel gelöst, welcher zwar die Anwendung nicht beeinträchtigt, nöthigenfalls aber durch Abdestilliren des Chlorürs davon getrennt werden kann.

Der Halbchlorschwefel ist eine rothgelbe ölige Flüssigkeit von 1,686 specif. Gewicht, raucht stark an der Luft, riecht unangenehm erstickend und besitzt ein spec. Gew. = 1,687; es siedet bei 139⁰, zerfällt mit Wasser in Berührung allmälig in Chlorwasserstoff, schwefelige Säure und Schwefel, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Weingeist, mit beiden letzteren aber unter allmäliger Zersetzung, löst Schwefel in reichlicher Menge auf, verwandelt Phosphor in Chlorphosphor. In der Technik wird eine Mischung aus 3 Halb-Chlorschwefel und 100 Schwefelkohlenstoff zum Schwefeln (Vulkanisiren) des Kautschucks angewendet. Der Halb-Chlorschwefel absorbirt noch einmal so viel Chlor, als derselbe bereits enthält, und wird dadurch in Einfach-Chlorschwefel = $SCl$ (oder Zweifach-Chlorschwefel = $SCl^2$, wenn $S = 32$) verwandelt. Dieses ist eine rothe Flüssigkeit von 1,625 specif. Gewicht, welche schon bei + 60⁰ siedet, dabei aber Chlor abgiebt.

Einfach-Chlorschwefel.

Wird Einfach-Chlorschwefel in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und trockenes Ammoniakgas in die Lösung geleitet, bis der anfangs entstandene rothe, dann braune Niederschlag sich wieder gelöst und die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, dieselbe dann filtrirt und langsam verdunsten gelassen, so krystallisirt zuerst Schwefelstickstoff ($NS^2$) in gelben Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems, sodann Schwefel heraus. Der Schwefelstickstoff riecht schwach, explodirt beim Reiben und Erwärmen heftig, giebt mit Kalilösung schwefeligsaures, unterschwefeligsaures Kali und Ammoniak, nämlich:

Schwefelstickstoff.



$$2NS^2 + 3KO + 6HO = 2KOSO^2 + KOS^2O^2 + 2NH^3.$$

## Chlorwasserstoff.



HCl = 36,5.

(*Chloridum hydricum, Acidum chlorhydricum,* unrichtig auch *Acidum hydrochloricum s. hydrochloratum.*)

Bildung von Chlorwasserstoff.

§ 82. Das Wasserstoffchlorid oder die Chlorwasserstoffsäure ist im Zustande wässeriger Lösung schon sehr lange unter dem Namen Salzsäure (*Acidum Salis s. muriaticum*) bekannt. Basilius Valentinus, welcher in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, stellte die flüssige Salzsäure zuerst dar durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol und nannte das Destillat *Aqua caustica*, später *Spiritus salis acidus.* Glauber (lebte im 17. Jahrhundert) wandte Kochsalz und Vitriolöl und etwas Wasser an, welches letztere er in dem Recipienten vorschlug, und erhielt auf diese Weise die wässerige Salzsäure in concentrirtester Lösung, daher auch die Benennung *Spiritus fumans Glauberi.* Priestley stellte zuert 1772 dieselbe in gasförmigem Zustande dar. Lavoisier, welcher die Salzsäure gleich den übrigen Säuren für sauerstoffhaltig hielt, nannte sie *Acidum muriaticum*, abgeleitet von *Muria*, welches Wort ebenfalls Kochsalz bedeutet. Die wahre Zusammensetzung wurde erst 1809 von Davy, Gay-Lussac und Thénard festgestellt.

Der Chlorwasserstoff entsteht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, wenn beide in Gasform, zu gleichen Volumtheilen gemischt, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht plötzlich und unter Explosion im Sonnenlichte, oder — wenn das Chlorgas vorher der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen oder durch Elektrolyse von Chlorwasserstoff gewonnen worden — langsam und ohne Explosion im zerstreuten Tageslichte. Das Product, welches ebenfalls gasförmig ist, beträgt bei gleicher Temperatur dem Volum nach ebensoviel als das Gemenge vor der Vereinigung; das specif. Gewicht des Chlorwasserstoffgases ist somit $\frac{2,4502 + 0,069}{2} = 1,2596$. — Die gewöhnliche Bereitung der wässerig-flüssigen Chlorwasserstoffsäure geschieht unter Anwendung von Chlornatrium (Kochsalz) und Schwefelsäure.

Bereitung der Salzsäure im Grossen.

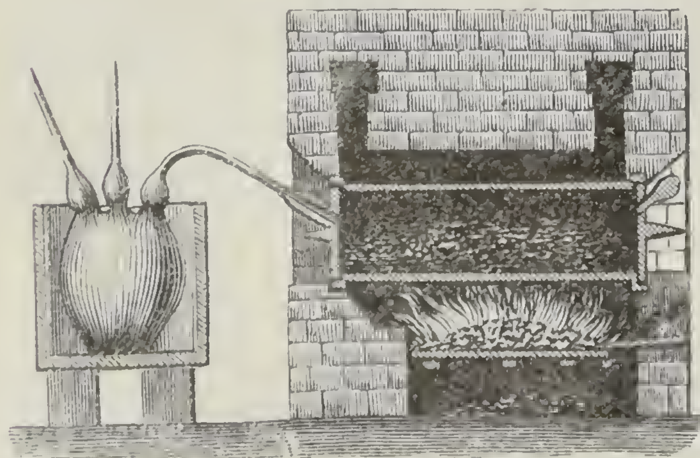


Fig. 62.

Im Grossen bei Anwendung von Destillationsgefässen aus Gusseisen (Fig. 62), welche unmittelbar dem freien Feuer ausgesetzt werden, wird englische Schwefelsäure unverdünnt und in solchem Verhältnisse angewandt, dass neutrales schwefelsaures Natron zurückbleibt, nämlich:

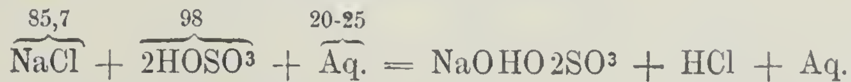


$$NaCl + HOSO^3 = NaOSO^3 + HCl.$$

Gewinnung der Salzsäure in pharmaceutischen Laboratorien.

Die Erhitzung selbst wird allmälig bis zum Glühen der eisernen Cylinder gesteigert. Diese letzteren stehen mit einer angemessenen Anzahl von grossen dreifach tubulirten Ballons in Verbindung, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Im Kleinen, wie z. B. im pharmaceutischen La-

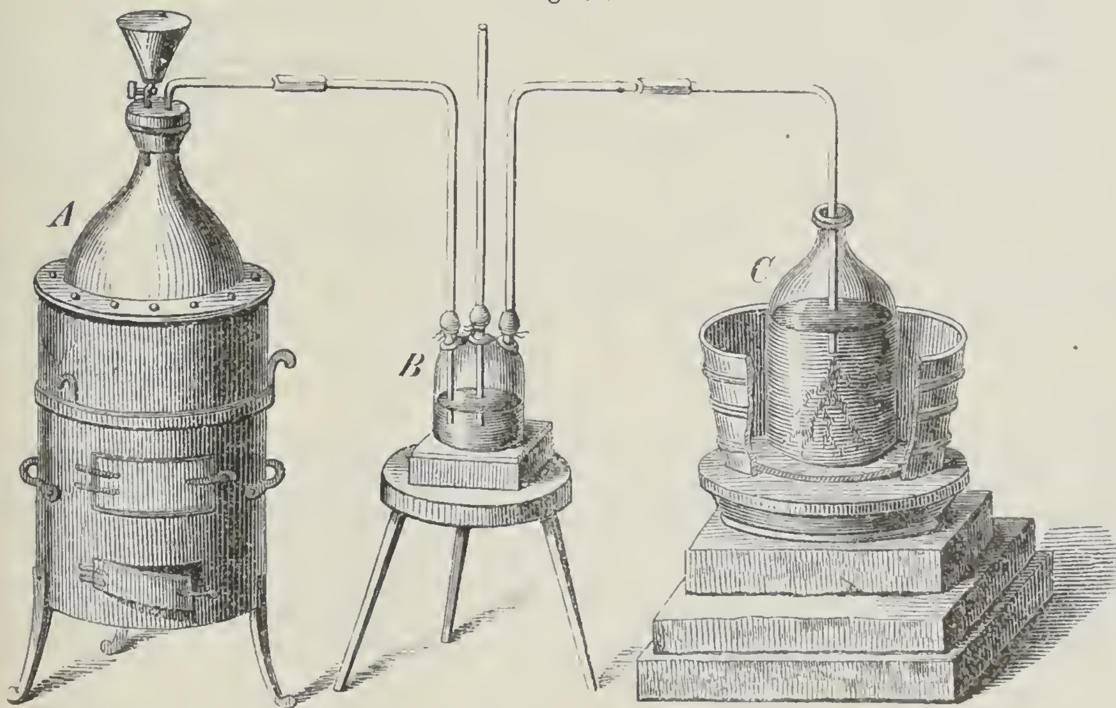
boratorium, bedient man sich gläserner Gefässe und wendet, um die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vollenden zu können, auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure, welche jedenfalls arsenfrei sein muss, an und verdünnt dieselbe ausserdem vorher noch mit $^1/_5$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser. Der Vorgang ist dann folgender:



$$\overbrace{NaCl}^{85,7} + \overbrace{2HOSO^3}^{98} + \overbrace{Aq.}^{20\text{-}25} = NaOHO2SO^3 + HCl + Aq.$$

und die Gewichtsverhältnisse sind demnach in runden Zahlen: 6 Gewichtstheile Kochsalz, 10 Gewichtstheile englische Schwefelsäure und 2 bis 2 $^1/_2$ Gewichtstheile Wasser. Das Kochsalz wird in zweifach-schwefelsaures Natriumoxyd, welches im Destillationsgefässe zurückbleibt, und in Chlorwasserstoff verwandelt, welcher nebst dem Wasser, das von dem sauren Natronsalz nicht gebunden wird, gasförmig entweicht. Die Verdünnung der Schwefelsäure hat zum Zwecke, eine flüssigere Mischung zu erhalten und so die Gasentwickelung ohne zu starkes Aufschäumen zu bewirken.

Fig. 63.




Pharmaceutische Bereitung der Salzsäure.

Die vorstehende Figur 63 stellt eine zur Ausführung dieser Operation passende Vorrichtung dar. *A* ist ein mit einer zweifach tubulirten Bleikappe versehener Kolben. In diesen wird das Kochsalz geschüttet und darauf die Kappe mittelst eines dichen Kitts aus Mehl, Leinmehl und Wasser luftdicht auflutirt, indem man mit diesem zunächst die Fugen ausfüllt, darauf noch einen dick damit überzogenen Leinwandstreifen mehrmals umwindet und befestigt. Man setzt den Kolben in eine Sandkapelle, verbindet ihn mittelst eines aus zwei, durch ein Kautschuckrohr mit einander verbundenen, Stücken bestehenden Gasableitungsrohrs mit dem ein wenig Wasser enthaltenden Zwischengefässe *B*, und dieses endlich durch ein zweites Rohr mit dem Recipienten *C*, welcher das zur Absorption bestimmte Wasser enthält und behufs der Abkühlung in einem Gefäss mit kaltem Wasser steht. Das Gasabführungsrohr darf nicht mehr als $^1/_3$ bis $^1/_2$ Zoll in das Wasser des Recipienten eintauchen und letzterer muss überhaupt so gestellt sein, dass er in dem Maasse, als die Flüssigkeit sich vermehrt, leicht niedriger gestellt werden könne. Nachdem alles in dieser Weise zusammengesetzt und in dem zweiten Tubus der Bleikappe ein mit einem Hahn versehener Glastrichter mittelst

eines durchbohrten Korks luftdicht befestigt worden, lässt man durch diesen Trichter die erkaltete Mischung aus englischer Schwefelsäure und Wasser langsam in den Kolben einfliessen. Es findet alsbald eine Wechselwirkung statt, unter Aufschäumen wird Chlorwasserstoffgas entwickelt, welches die Luft aus dem Apparat heraustreibt und selbst dann von dem Absorptionswasser vollständig aufgenommen wird, nachdem es vorher in dem Zwischengefässe *B* die etwaigen fremden Beimengungen zurückgelassen hat. Sobald alle Säure eingetragen ist, erwärmt man den Kolben, zuerst sehr vorsichtig, bis sich der lockere Schaum verloren hat, dann nach und nach stärker, bis zum vollständigen Schmelzen seines Inhalts, und unterbricht die Operation, sobald das zweite Verbindungsrohr sich stark erwärmt zeigt. Man nimmt nun das aus zwei Stücken bestehende erstere Verbindungsrohr auseinander, hebt den Kolben aus dem Sande heraus und lässt nach einer Weile behutsam warmes Wasser durch den Trichter hineinfliessen, damit nach völligem Erkalten der Inhalt leichter daraus entfernt werden könne.

Chlorwasserstoff und Wasser.

§ 83. Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist farblos, von stark ätzender Wirkung auf Geruchs- und Athmungswerkzeuge, besitzt ein specif. Gew. = 1,264 (das spec. Gew. der Luft = 1 genommen), ist durch einen Druck von 40 Atmosphären bei $0^0$ zu einer tropfbaren Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, verdichtbar, durch Licht und Wärme, ebenso durch glühende Kohlen nicht veränderlich, in Wasser unter starker Erwärmung in sehr reichlicher Menge löslich. Bei $0^0$ nimmt ein Vol. Wasser 480 Volume Chlorwasserstoffgas auf. Was man gewöhnlich Salzsäure nennt, ist eine Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser, welche man in der soeben beschriebenen Weise bereitet. Ist die Lösung gesättigt, so enthält sie gegen 40% Chlorwasserstoff (= HCl + 6 HO), besitzt ein spec. Gewicht = 1,2 (Wasser = 1) und raucht sehr stark an der Luft. Bei einer fractionirten Destillation entweicht zunächst viel Chlorwasserstoff und wenig Wasser, bis endlich der Siedpunkt des Rückstandes in der Retorte auf $112^0$ gestiegen ist und nun constant bleibt. Das nun Ueberdestillirende zeigt ein specif. Gewicht = 1,104 und enthält 20,17 % reine Säure (= HCl + 16 HO).

Rohe Salzsäure.

Die rohe Salzsäure des Handels (*Acidum muriaticum concentratum crudum*) ist mehrentheils durch geringe Mengen von schwefeliger Säure und in deren Abwesenheit Chlor, ferner Schwefelsäure, arseniger Säure, Eisen, durch welches letztere gewöhnlich die gelbliche Farbe bedingt wird, und wohl auch Blei, wenn zwischen den einzelnen Ballons bleierne Verbindungsröhre benutzt wurden, verunreinigt, zeigt ein spec. Gewicht = 1,16 bis 1,18, enthält im ersten Falle gegen 32 %, im zweiten gegen 35 % reine Säure, und deren Aequiv. ist somit = 114 und 104.

Officinelle Salzsäure.

Die officinelle reine Salzsäure, *Acidum chlorhydricum s. hydrochloricum s. muriaticum purum*, wird dargestellt, indem man die nach der in § 82 beschriebenen Weise aus einem gläsernen Kolben gewonnene und in dem Recipienten *C* angesammelte flüssige Säure bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewichte mit reinem Wasser verdünnt. Sie kann aber auch mit Vortheil, besonders in pharmaceutischen Laboratorien, aus der concentrirten rohen Salzsäure des Handels bereitet werden, indem man solche auswählt, welche frei oder fast frei ist von schwefeliger Säure. Solche rohe Säure wird durch Zusatz von Wasser bis zu dem specif. Gewicht von 1,13 verdünnt, darauf in einem Kolben mit einigen langen und breiten Streifen von blankem Kupferblech, welche am untern Ende umgebogen sind und durch die ganze Flüssigkeit hindurchragen, 24 Stunden bei gelinder Wärme digerirt, sodann in eine tubulirte Retorte mit langem Halse, welche in einem Sandbade steht und mit einer geräumigen, etwas destillirtes Wasser enthaltenden Vorlage, wozu sehr zweckmässig ein weitmündiger gläserner Schwefelsäureballon benutzt werden kann, ohne Lutum verbunden ist, abgegossen und nun ¾ des Ganzen abdestillirt. Durch die Digestion mit dem Kupfer werden von den oben genannten Verunreinigungen der rohen Salzsäure das Chlor, die schwefelige Säure, welche beide

übrigens nicht gleichzeitig vorhanden sein können, ferner die etwa vorhandene arsenige Säure, und durch Destillation die Schwefelsäure, das Eisen, das Blei und das in Lösung übergegangene Kupfer entfernt. Der Rückstand in der Retorte wird weggegossen, kann aber auch unbedenklich zur Bereitung von Chlor mittelst Braunstein benutzt werden. Das Destillat hat ein spec. Gewicht = 1,124 und wohl auch etwas darüber, und ist, wenn richtig verfahren, vollkommen rein.

Die officinelle reine Salzsäure ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätzendem Geruche und stark ätzendem sauren Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht = 1,124 (Ph. Germ. 1872), enthält in solchem Falle 25 % wirkliche Säure, und deren Aeq. ist demnach 146.*) Sie giebt beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas ab, bis der Gehalt davon bis auf 20,17 % (= $HCl + 16HO$ = 180,5) gesunken und der Siedpunkt auf 110° bis 112° C. gestiegen ist, wo die Säure nun unverändert überdestillirt. Eigenschaften der offic. reinen Salzsäure.

*) Hiermit stimmen nahehin überein Ph. Helv., Austr., Russ. (spec. Gew. = 1,120 = $24\frac{1}{2}$ % wasserleere Säure). Viel mehr abweichend sind Ph. Gall. (spec. Gew. = 1,17 = 34 % Säure) und Ph. Brit. (spec. Gew. = 1,16 = 32 % Säure). Acid. hydr. dilutum Ph. Germ. und Austr. ist ein Gemisch aus gleich viel offic. Säure und Wasser (spec. Gew. = 1,06, Säuregehalt 12,5 %); dagegen normirt Ph. Brit. für solche verdünnte Säure ein spec. Gew. = 1,05 (Säuregehalt $10\frac{1}{4}$ %), Ph. Russ. = 1,038 (Säuregehalt = 8 %).

§ 84. Man erkennt die Salzsäure im Allgemeinen, wofern sie nicht allzu sehr verdünnt ist, an dem Verhalten gegen rothes Bleihyperoxyd (Mennige), welches damit erwärmt weiss wird und die Entwickelung von Chlorgas veranlasst, das sowohl durch den Geruch, als auch durch die Wirkung auf in eine sehr verdünnte Lösung von Iodkalium getauchtes Stärkepapier erkannt werden kann. Diese Reaction schlägt aber fehl, wenn es sich darum handelt, die Gegenwart von freier Salzsäure in einer sehr verdünnten sauren Flüssigkeit nachzuweisen. Man muss in solchem Falle die Flüssigkeit der Destillation unterwerfen und das Destillat mit Silberlösung prüfen. Deren Erkennung und

Die Reinheit der Salzsäure geht hervor: Prüfung auf Reinheit.

a) aus der Farblosigkeit: eine gelbliche Färbung rührt in den meisten Fällen von Eisengehalt her, könnte aber auch durch einen Gehalt an Chlor, Brom oder Iod verursacht sein, oder auch von hineingekommenen organischen Theilen herrühren. Eisen erkennt man, wenn man ein wenig Weinsäurelösung darauf Salmiakgeist im Ueberschuss und endlich einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit zufügt, — die kleinste Spur Eisen giebt sich hierbei durch eine grünliche Färbung zu erkennen. Iod und Brom werden beim Schütteln mit etwas Chloroform erkannt, welches sich bei Gegenwart von Iod röthlich, von Brom gelblich färbt, im entgegengesetzten Falle farblos am Boden der Mischung ansammelt. Chlor wird bei Abwesenheit der beiden letztern und von Schwefelsäure am sichersten mittelst einer klaren Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure, oder auch, bei Abwesenheit von Eisen, nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens aufgelösten Iodkaliums mittelst Chloroforms erkannt; doch ist es bei Ausführung dieser letzteren Prüfung erforderlich, dass das als Reagens angewandte Iodkalium vollkommen frei von iodsaurem Kali sei, was durch Krystallisation aus der Lösung in heissem stärksten Weingeist mit Sicherheit erzielt werden kann;

b) aus der vollständigen Flüchtigkeit: ein Rückstand beim Erhitzen einiger Tropfen auf einem blanken Platinbleche würde auf anorganische Beimengungen hindeuten;

c) aus dem Verhalten gegen Chlorbaryum: reine Salzsäure erfährt, nach vorgängiger Verdünnung mit gleichviel oder mehr reinem Wasser, beim Hinzufügen einiger Tropfen von einer verdünnten (1 : 15) Chlorbaryumlösung keine Trübung und zwar weder sogleich, noch nach Verlauf von einigen Minuten, gegenfalls ist dieselbe schwefelsäurehaltig (vgl. E. Biltz im Archiv

Prüfung der Salzsäure auf Reinheit.

d. Pharm. Jahrg. 1874). Erleidet die klar gebliebene oder klar filtrirte chlorbaryumhaltige Salzsäure bei nachherigem Zusatze von schwefelsäurefreiem Chlorwasser eine weisse Trübung, so deutet dieses auf schwefelige Säure;

d) aus dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser: reine Salzsäure mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, giebt augenblicklich eine klare Mischung, worin auch nach längerer Zeit kein farbiger Niederschlag sich einstellen darf; eine augenblickliche weisse Trübung würde, bei Abwesenheit der unter a) genannten Verunreinigungen, auf schwefelige Säure, ein nach einiger Zeit sich einstellender gelber Niederschlag auf Arsen, ein dunkler auf Kupfer oder Blei hinweisen. Bei Abwesenheit von schwefeliger Säure könnte Arsen auch daran erkannt werden, dass ein blanker Kupferstreifen, welchen man in einem Probircylinder ganz mit der zu prüfenden Säure übergiesst, nach kurzem Erwärmen im Wasserbade durch Bildung von Arsenkupfer sich dunkel färbt, während er im entgegengesetzten Falle seine reine Kupferfarbe und seinen Glanz unverändert bewahrt.*) — Zur speciellen Prüfung auf Arsen kann mit grossem Vortheile auch die Bettendorf'sche Probe benutzt werden. Man giebt zu diesem Zwecke 10 K.-C. von der fraglichen Säure in einen weiten Reagircylinder, fügt ein nadelkopfgrosses Körnchen chlorsaures Kali hinzu (um etwa vorhandene schwefelige Säure zu beseitigen), taucht den Cylinder in heisses Wasser, trägt dann nahehin $1\frac{1}{2}$ Grm. krystallisirtes Zinnchlorür (oder ein gleiches Volum von übersaurer Zinnchlorürlösung) ein, schüttelt, senkt den Cylinder abermals in heisses Wasser und lässt längere Zeit darin verweilen. — Bei Anwesenheit von Arsen färbt sich das Gemisch mehr oder weniger braun und metallisches Arsen wird abgeschieden.

Chemisches Verhalten des Chlorwasserstoffs.

§ 85. Der Chlorwasserstoff ist eine starke Säure, welche sehr viele Säuren, in gewissen Fällen sogar die Schwefelsäure**) aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt, obwohl sie selbst mit den basischen Metalloxyden keine Verbindungen eingeht, sondern mit denselben in Berührung die Erzeugung von Wasser und Chlormetallen (ehemals fälschlich salzsaure Salze, *Sales muriatici*, genannt) veranlasst. Mit Hyperoxyden, welche ein Alkalimetall zur Grundlage haben, giebt die wässerige Chlorwasserstoffsäure Chlormetall und Wasserstoffhyperoxyd (z. B. $BaO^2 + HCl + Aq. = BaCl + HO^2 + Aq.$), mit den Hyperoxyden der Schwermetalle dagegen beim Erwärmen: Wasser, Chlorüre und freies Chlor (z. B. $MnO^2 + 2\ HCl + Aq. = 2\ HO + MnCl + Cl + Aq.$). Metalle, welche bei Gegenwart einer Säure das Wasser zersetzen, üben auf die Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Wirkung aus; wie dort ein Sauerstoffmetall, so entsteht hier ein Chlormetall, und Wasserstoff wird frei. War das betreffende Metall mit Schwefel verbunden, so tritt der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff auf. Manche Schwefelmetalle sogar, deren metallische Grundlagen auf nassem Wege den Chlorwasserstoff nicht zersetzen, von Chlorwasserstoffsäure daher nicht gelöst werden, geben in geschwefeltem

*) Anstatt des Kupferblechs kann auch ein Streifen überkupferten Platinblechs benutzt werden. Man erhält solchen leicht, indem man einen Streifen Platinblechs an einem Ende an einen dünnen Eisendraht anhäckelt, darauf in einem Reagircylinder mit einer schwach angesäuerten stark verdünnten Kupfervitriollösung so weit übergiesst, dass das Platinblech davon nur sehr wenig überragt wird, und darin durch einige Zeit verharren lässt. — Durch Erwärmen mit offic. reiner Salzsäure, welcher etwas Eisenchloridlösung zugesetzt worden, kann der Kupferüberzug, der reine sowie der angelaufene, leicht wieder entfernt und in letzterem Falle auch dessen Arsengehalt zweifellos nachgewiesen werden (vgl. § 396 am Schlusse).

**) Leitet man z. B. in eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so wird fast alles Natron als Chlornatrium, das in conc. Salzsäure unlöslich ist, niedergeschlagen.

Zustande mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung Chlormetall und Schwefelwasserstoff (Schwefelantimon). Die Chlorwasserstoffsäure ist eine Chlorosäure, d. h. Wasserstoff gesäuert durch Chlor, sie geht jedoch mit den Chloralkalimetallen keine salinischen Verbindungen (Chlorosalze) ein, wohl aber mit gewissen Chlorschwermetallen, und weicht daher in dieser Beziehung wesentlich vom Sauerstoffwasserstoff und Schwefelwasserstoff ab, ähnelt aber dem Brom- und Iodwasserstoff. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnlich, wie mehrfach schon erwähnt, Salzsäure genannt, gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln der analytischen Chemie und giebt ein sehr allgemeines Lösungsmittel für solche Körper ab, welche in Wasser nicht löslich sind und behufs näherer Untersuchung in den wässrig-flüssigen Zustand übergeführt werden sollen. Insbesondere aber dient sie als Reagens für Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze, in deren Lösungen in Wasser oder verdünnter Salpetersäure sie auch bei grösster Verdünnung weisse Niederschläge hervorruft, welche für diese Metalle charakteristisch sind. In concentrirtem Zustande wirkt die Chlorwasserstoffsäure auf die meisten organischen Stoffe zerstörend ein, daher auch giftig auf lebende Körper, und auch hier ist in Wasser zerrührte gebrannte Magnesia bei schneller Anwendung das zweckmässigste Gegenmittel.

Chlorwasserstoffsäure als Reagens,

als Gift.

## 7. Brom.

Br. = 80.

§ 86. Das Brom, *Bromum*, anfangs auch Murid genannt, wurde 1823 von Balard, Professor der Chemie zu Montpellier, in der Mutterlauge des Wassers des Mittelländischen Meeres, worin es in Verbindung mit Alkalimetallen in geringer Menge sich vorfindet, entdeckt. Der Name ist vom griechischen Worte βρῶμος, übler Geruch, abgeleitet. Es findet sich in ähnlichem Verbindungszustande ausserdem auch in allen muriatischen Mineralwässern, von denen besonders die zu Kreuznach reich daran sind, ferner verhältnissmässig ebenfalls reichlich im Wasser des todten Meeres in Palästina und in Stassfurter Abraumsalz. Auch die Steinkohlen, viele Seepflanzen und Seethiere enthalten, wie leicht erklärlich, Brom. — Behufs der Gewinnung des Broms werden die bromhaltigen salinischen Mutterlaugen zunächst mit Schwefelsäure allein bei einer 120° C. nicht übersteigenden Temperatur, um den grösseren Theil des Chlors als Chlorwasserstoff auszutreiben, und dann mit einem Zusatze von Braunstein, oder auch unmittelbar mit etwas Braunstein und Salzsäure destillirt. Durch das erzeugte Chlor werden die Brommetalle zersetzt, und das freigewordene Brom destillirt über. Es wird in stark abgekühlten Vorlagen aufgefangen, und durch Rectification aus dem Wasserbade von beigemengtem Bromkohlenstoff und Bromoform befreit. Diese beiden letztern Körper, deren Siedpunkt weit höher als der des Broms ist, rühren von der Einwirkung des Broms auf in der Salzmutterlauge enthaltene organische Stoffe her. Reines Brom muss ohne Rückstand in alkalischer Lauge löslich sein, und im Wasserstoffgasstrome ohne Rückstand verdunsten. Beides findet nicht statt, wenn es die eine oder die andere von den genannten Einmengungen enthält.

Vorkommen und Gewinnung des Broms.

Das Brom des Handels ist ausserdem häufig auch iod- und chlorhaltig. Eine Prüfung nach beiden Richtungen hin wird nöthigenfalls am schnellsten folgendermaassen ausgeführt:

a) Man giebt nahehin 50 Grm. reines Wasser in ein Setzkölbchen, wägt 3 Grm. von dem fraglichen Brom hinzu, tröpfelt dann unter Umschütteln reinen Salmiakgeist ein, bis letzterer etwas vorwaltet, und bemerkt, wieviel davon zu diesem Zwecke verbraucht worden. Von der also gewonnenen farblosen ammoniakalischen Flüssigkeit giesst man etwa den 4. Theil in ein Kelchglas ab, säuert mit verdünnter reiner Schwefelsäure schwach an, rührt etwas Stärkekleister ein und mischt mit einem Glasstabe einen Tropfen von einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzu — bei Anwesenheit von Iod entsteht eine Bläuung. Noch eine andere Prüfungsweise nach derselben Richtung hin ist folgende: Man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa ein 1 Grm. von dem zu prüfenden Brom mit 40 Grm. Wasser, schüttelt bis zur Lösung, giesst das Bromwasser, unter Zurücklassung eines kleinen Theils, in ein anderes Kölbchen über, worin 0,5 Grm. Eisenpulver enthalten, schüttelt bis zur Entfärbung, lässt klar absetzen, giesst die farblose Flüssigkeit vom überschüssigen Eisen in einen Reagircylinder ab, vermischt sie mit Stärkelösung und lässt nun von dem zurückbehaltenen Bromwasser einige Tropfen vorsichtig obenauffliessen — bei Anwesenheit von Iodeisen wird sich dann unterhalb der obern gelben Flüssigkeit sofort eine blaue Zone zeigen (E. Biltz).

b) Man giebt den übrigen Theil von der unter a) beschriebenen ersteren Prüfung zurückgehaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit in ein flaches Porcellanschälchen, rührt ⅔ soviel reinen kohlensauren Baryt ein, als Salmiakgeist unter a) verbraucht worden, lässt unter zuweiligem Umrühren eintrocknen, nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, filtrirt, lässt das Filtrat in einem Becherglase, welches man mit Fliesspapier bedeckt, eintrocknen und behandelt den Rückstand mit stärkstem Weingeist, welcher das Brombaryum, ebenso auch das Iodbaryum, wenn vorhanden, aufnimmt, Chlorbaryum aber ungelöst zurücklässt, daher ein solcher Rückstand auf einen Chlorgehalt des geprüften Broms hinweist.

Eigenschaften des Broms.

Das reine Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, nahehin dreimal dichter als Wasser, sehr ätzend und von höchst erstickendem, Geruchs- und Athmungswerkzeuge in hohem Grade verletzendem Geruche, erstarrt unterhalb — 24° C. (Baumhauer) unter starker Zusammenziehung zu einer rothbraunen krystallinischen Masse, siedet etwas über + 58° C. (das spec. Gewicht des Gases ist 5,54). Das flüssige Brom erfordert 30—33 Theile Wasser von + 15° C. zur Lösung, weniger von Weingeist und Aether, welche letztere jedoch dadurch allmälig zersetzt werden. Die gesättigte wässerige Lösung (Bromwasser, *Aqua bromata*), deren spec. Gew. = 1,02367, setzt bei 0° krystallinisches Hydrat (Br10HO) ab, ist orangegelb und wirkt auf farbige, riechende und miasmatische Stoffe dem Chlor ähnlich, wird behufs arzneilicher Anwendung mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt. Blaues Lackmuspapier wird dadurch gebleicht, doch kommt beim Eintauchen in verdünnten Salmiakgeist die blaue Farbe wieder zum Vorschein. Letzteres ist indess nicht mehr der Fall, wenn die Einwirkung des Bromwassers längere Zeit angehalten hat. Stärkekleister wird durch Bromwasser gelb (Chlorwasser ist ohne färbende Wirkung auf Stärkekleister). Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mit einer wässerigen Bromlösung geschüttelt, entziehen derselben das Brom und färben sich gelb; die ätheriche Lösung schwimmt obenauf, die beiden andern Lösungen sinken unter. Kalilauge mit der einen oder der andern von diesen Lösungen geschüttelt, nimmt das Brom als Bromkalium und bromsaures Kali auf, und die Flüssigkeiten werden farblos. Beim Zusatze einer Säure kommt bei der ätherischen und bei der Chloroformlösung die Färbung wieder zum Vorschein, nicht aber beim

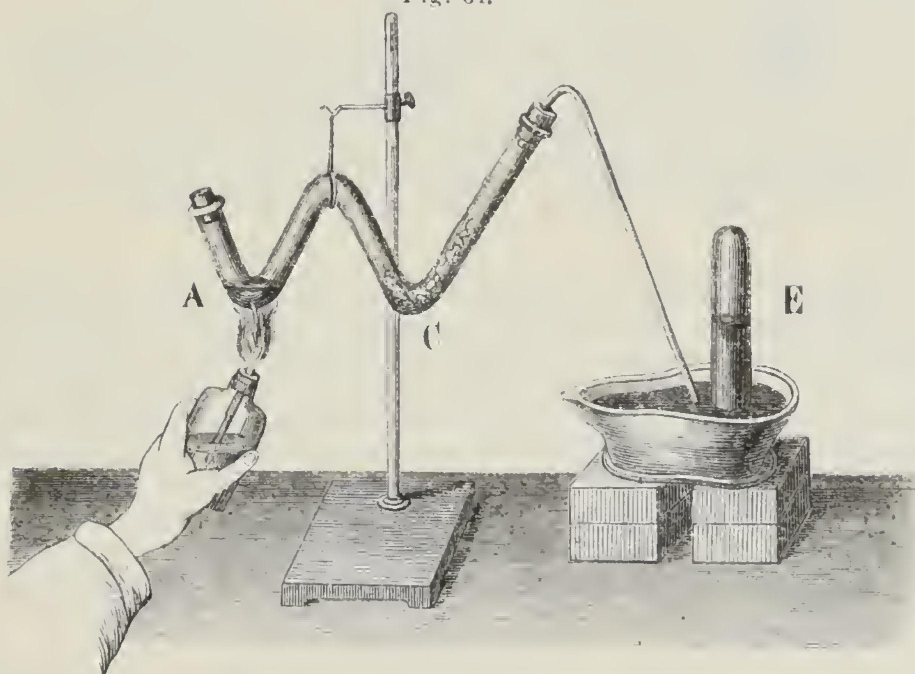
Schwefelkohlenstoff. Die reine wässerige Bromlösung wird jedoch durch Kalilauge nicht vollständig entfärbt und behält selbst eine schwache gelbliche Färbung in Folge eines Gehaltes von bromigsaurem Alkali. Aetzammoniakflüssigkeit mit Brom zusammengebracht veranlasst die Bildung von Bromammonium unter Entwickelung von Stickgas, und die Flüssigkeit erscheint vollkommen farblos, enthält aber doch auch Spuren eines Bromsauerstoffsalzes, denn sie färbt sich beim Zusatze einer Säure gelb und Chloroform damit geschüttelt, nimmt Brom auf (E. Biltz). — Das Zeichen des Broms ist Br, dessen Aequivalent = 80; in gasförmigen Zustande sind 2 Vol. Bromgas einem Vol. Sauerstoffgas gleichwerthig, daher auch das Aeq. des Broms zuweilen durch Br oder $Br^2$ ausgedrückt wird.

Chemisches Verhalten.

Erkennung der Brommetalle.

Brom vereinigt sich, dem Chlor ähnlich, mit Wasserstoff sowohl unmittelbar, als auch mittelbar zu gleichen Aequivalenten und zu gleichen Volumen zu einem sehr stark sauren Körper: Bromwasserstoff (*Bromidum hydricum*) = HBr. Letzterer ist im reinsten Zustande ein farbloses Gas, dessen spec. Gewicht = 2.798 (das spec. Gew. der Luft = 1), kann aber nicht in gleicher Weise wie Chlorwasserstoffgas durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Bromalkalimetalle rein gewonnen werden, weil Bromwasserstoff und concentrirte Schwefelsäure mit einander in Berührung sich theilweise in Wasser, Brom und schwefelige Säure umsetzen. Der Weg, welchen man gewöhnlich zur Darstellung von gasförmigem Bromwasserstoff einschlägt, besteht darin, dass man Bromdampf über ein mit Wasser angefeuchtetes Gemenge von groben Glasbrocken und Phosphorstücken strömen lässt, wozu man sich im Kleinen des nachstehenden Apparates (Fig. 64) bedienen kann.

Fig. 64.




In *A* ist das Brom, in *C* das Gemenge aus feuchten Glas- und Phosphorstücken enthalten. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Die hierbei vor sich gehende Reaction entspricht nachstehender Gleichung: $3Br + P + 6HO = 3HO.PO^3 + 3HBr$. Das Bromwasserstoffgas wird von Wasser in sehr grosser Menge absorbirt zu einer sehr stark sauren Flüssigkeit, welche eben das ist, was man gewöhnlich als Bromwasserstoffsäure (*Acidum bromhydricum s. hydrobromicum*) bezeichnet. Diese wässerige flüssige Bromwasserstoffsäure wird in bequemerer Weise bereitet durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Brombaryum*) durch verdünnte Schwefelsäure, oder auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte wässerige Bromlösung, oder endlich indem man Brom, Wasser und Kupferspähne auf einander einwirken lässt, dann die entstandene Bromkupferlösung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die saure Flüssigkeit vom Schwefelkupfer ab-

filtrirt. Unter allen Umständen muss aber die saure Flüssigkeit einer fractionirten Destillation unterworfen werden. Das zuerst Uebergehende, mehrentheils Wasser mit nur sehr wenig Bromwasserstoff und, bei Anwendung von Schwefelwasserstoff, auch von letzterem enthaltend, wird für sich aufgefangen. Sobald der Siedpunkt des Retorteninhalts auf 126° C. gestiegen ist, geht die Verbindung HBr10HO über, deren spec. Gewicht ist = 1,486. — Die durch Anwendung von Brombaryum, ebenso die mittelst Bromwasser und Schwefelwasserstoff gewonnene rohe (nicht rectificirte) Säure enthält immer etwas Schwefelsäure, welche bei der Rectification zwar in der Retorte zurückbleibt, zuletzt aber leicht zum Auftreten von freiem Brom Veranlassung giebt, daher auch das Abdestilliren nicht bis zum Ende geführt werden darf. Aus dem schwefelsäurehaltigen Rückstande kann nach dessen Verdünnung mit Wasser die darin verbliebene Bromwasserstoffsäure durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt in Brombaryum übergeführt und ausgezogen werden. (Ueber Bereitung von wässeriger Bromwasserstoffsäure unter Anwendung vom rothem Phosphor nach H. Topsöe vgl. Chem. Centralblatt 1870 S. 322.)

*) Brombaryum kann zu diesem Zwecke folgendermaassen dargestellt werden: Man übergiesst in einem Setzkolben 2 Gewth. Brom mit 60 Th. reinem Wasser, trägt unter Umschütteln allmälig 1 Th. reine Eisenfeile ein, fährt mit dem Schütteln fort, bis alle braune Farbe verschwunden, die Flüssigkeit fast farblos geworden, alles Brom folglich in Eisenbromür übergeführt ist. Man lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit in eine flache Porcellanschaale vom überschüssigen Eisen ab und spült den Rückstand in ein Filter ein, welches man schliesslich mit Wasser aussüsst. In die gesammte Flüssigkeit werden nun 3 Th. reinen kohlensauren Baryt eingerührt, das Gemisch im Sandbade bis fast zu Trockene abgedunstet, darauf mit reinem Wasser angerührt, abermals in gleicher Weise abgedunstet, und dies so oft wiederholt, bis eine kleine Probe mit Wasser geschüttelt und filtrirt ein eisenfreies Filtrat liefert, was man leicht auf die Weise ermittelt, dass man auf einem Porcellanschälchen einen Tropfen von dem Filtrate mit einem mit Schwefelammonium benetzten Glasstabe umrührt — es darf keine schwärzliche oder grünliche Färbung, durch Bildung von Schwefeleisen, eintreten. Man zieht nun die gelbbraune Masse mit Wasser aus, filtrirt, süsst den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, erwärmt das in einen Setzkolben abgeflossene Filtrat bis nahe zum Sieden, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, lässt absetzen, giesst und filtrirt schliesslich von schwefelsaurem Baryt ab. Handelt es sich nicht um die augenblickliche Verwendung der Brombaryumlösung, so kann diese in einer Porcellanschaale im Sandbade bis zur Trockene verdunstet und das trockene Salz in einem dicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden. Es ist in Wasser und Weingeist sehr reichlich löslich.

Erkennung der Brommetalle.

§ 87. Mit den Metallen vereinigt sich Brom unmittelbar zu Brommetallen, *Brometa*, welche jedoch, wie die entsprechenden Chlormetalle, noch auf verschiedene andere mittelbare Weise sich herstellen lassen (vgl. Archiv der Pharm. B. 181 S. 216, ebenso polytechn. Notizbl. 1876, S. 334). Sie haben überhaupt mit den entsprechenden Chlormetallen viel Aehnlichkeit, sind aber speciell daran erkenntlich, dass sie, wenn farblos, mit Chlorwasser übergossen, dieses gelb färben, und, mit wenigen Ausnahmen, mit Braunstein und zweifach schwefelsaurem Kali gemengt und dann erhitzt, orangegelben Bromdampf ausgeben. Wird die wässerige Lösung eines Bromalkalimetalls mit etwas starkem Chlorwasser oder mit etwas Chlorkalklösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, die Mischung dann mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so wird das durch Wirkung des Chlors freigewordene Brom von diesen Flüssigkeiten aufgenommen und es treten die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Eisenchlorid zersetzt die Brommetalle nicht, kann daher benutzt werden, um vorhandene Iodmetalle, welche die Reactionen der Brommetalle nicht wahrnehmbar machen würden, vorher zu beseitigen. Zur Prüfung der Brommetalle auf geringe Beimischungen von Chlormetallen benutzt man das eigenthümliche Verhalten dieser letzteren beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure (vgl. S. 135). Brommetalle geben unter solchen Verhältnissen kein chromhaltiges, sondern nur ein bromhaltiges Destillat. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$3KBr + KO\,2CrO^3 + 11HOSO^3 = 4(KO\,HO\,2SO^3) + Cr^2O^3\,3SO^3 + 7HO + 3Br.$$

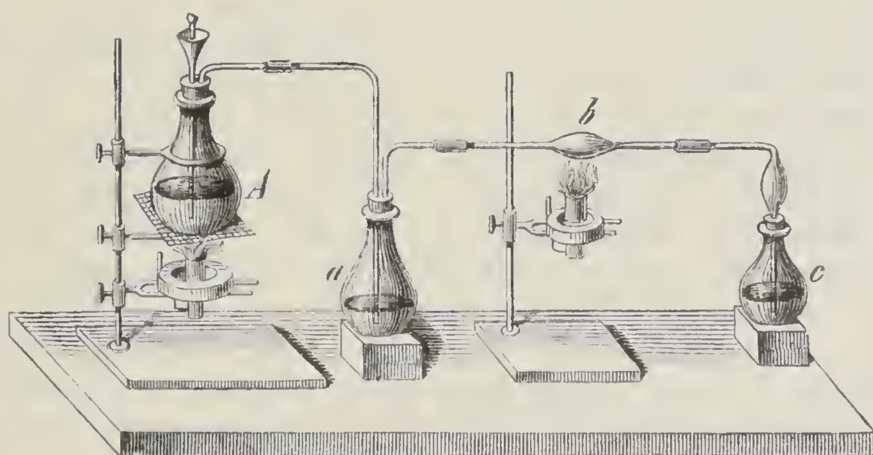
Palladiumchlorür bringt in der wässerigen Lösung eines Brommetalls keine Fällung hervor (weiterer Unterschied von den Iodmetallen), obwohl durch salpetersaures Palladiumoxydul eine solche veranlasst wird. Die Ursache dieser Ver-

schiedenheit ist die grosse Löslichkeit des Palladiumbromürs in chlormetallhaltigen Flüssigkeiten.

Quantitative Bestimmung des Broms.

Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht in ähnlicher Weise wie die des Chlors durch Uebertragung desselben auf Silber, also als Bromsilber; sie erfordert jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlormetallen einige Vorsichtsmassregeln, da das Verhalten der Brommetalle zur Silberlösung dem der Chlormetalle vollkommen gleicht, und das Bromsilber gegen Lösungsmittel dem Chlorsilber sich sehr ähnlich verhält. Es ist zunächst nöthig, das Brom möglichst zu concentriren, was dadurch am leichtesten erreicht wird, dass man es sammt dem Chlor auf Natrium überträgt und das eingetrocknete Gemisch aus Chlor- und Bromnatrium mit Weingeist von 90% behandelt, welcher alles Bromnatrium, das Chlornatrium aber nur zum geringsten Theile aufnimmt. Der weingeistige Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Silberlösung gefällt und der aus viel Bromsilber und wenig Chlorsilber bestehende Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Man bringt hierauf denselben in die tarirte Kugelröhre (Fig. 65), wägt abermals und verwandelt ihn

Fig. 65.




durch Hinüberleiten von trockenem Chlorgas (Fig. 65 *A* enthält die chlorentwickelnde Mischung, *a* concentrirte Schwefelsäure behufs des Austrocknens des Gases) vollständig in Chlorsilber, was man daran erkennt, dass in dem hintern Theile der Röhre keine Bromdämpfe mehr wahrgenommen werden. Man lässt erkalten, entfernt durch einen Luftstrom alles Chlorgas aus dem Rohre und bestimmt dessen Gewichtsabnahme ($d$). Diese letztere nun verhält sich zu der in dem gegebenen Gemenge aus Brom- und Chlorsilber enthalten gewesenen Brommenge ($br$), wie sich verhält die Differenz ($D$) zwischen dem Aequivalent des Chlors und dem Aequivalent des Broms ($80 - 35{,}5 = 44{,}5$) zu dem Aequivalent des Broms ($= 80$). Die Rechnung ist also

$$D : Br = d : br \text{ oder } 44{,}5 : 80 = d : br$$

$$\text{also } \frac{80 \times d}{44{,}5} = br$$

oder ganz kurz ausgedrückt: man multiplicirt den Gewichtsverlust $d$ mit dem Producte aus 44,5 in 80, d. h. mit 1,797, und erhält als Factor die entsprechende Menge Brom, somit $d \times 1{,}797 = br$. Wird Bromsilber, anstatt mit gasförmigem freien Chlor, mit einer wässerigen Lösung eines Chloralkalimetalls, z. B. Chlorkalium, behandelt, so erleidet es keine Veränderung, d. h. keine Verwandlung in Chlorsilber. Wird dagegen letzteres mit einer wässerigen Lösung von Bromkalium digerirt, so geht es in Bromsilber über und dessen Gewicht erleidet somit eine erhebliche Zunahme, nämlich in dem Verhältnisse von 143,5 (Aequivalent des Chlorsilbers) : 188 (Aequivalent des Bromsilbers). Es kann aber dieses Verhalten ebenfalls zur quantitativen Analyse eines Gemenges aus Bromsilber und Chlorsilber benutzt werden, wie näher bei Bromkalium angegeben.

Brom und Sauerstoff.

Gegen Sauerstoff verhält sich Brom, ähnlich dem Chlor, als Säureradical, doch sind von Bromsauerstoffverbindungen nur die der unterchlorigen Säure entsprechende unterbromige Säure = BrO (vgl. W. Dancer in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 125. S. 237) und die der Chlorsäure entsprechende Bromsäure = $BrO^5$ bekannt, welche auch unter ähnlichen Verhältnissen erzeugt werden. Die unterbromige Säure konnte nur in wässeriger Lösung dargestellt werden, sie wirkt, wie die unterchlorige Säure, bleichend. Die Bromsäure ist ebenfalls nur im hydratischen Zustande bekannt; deren Salze verhalten sich der Chlorwasserstoffsäure gegenüber den Chlorsäuresalzen ähnlich (vgl. S. 137). Mit Schwefel (vgl. Archiv der Pharm. a. a. O.) und Chlor vereinigt sich Brom unmittelbar zu Verbindungen von geringer Beständigkeit.

## 8. Iod.

I = 127.

Vorkommen des Iods.

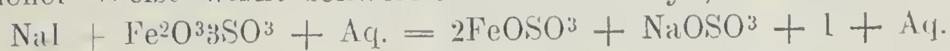
§ 88. Das Iod, *Iodum*, früher auch Iodine, *Iodina*, genannt, wurde 1811 von Courtois, einem technischen Chemiker in Paris, zufällig bei Bearbeitung einer aus der Asche von Strandpflanzen gewonnenen rohen Soda entdeckt, darauf von H. Davy und Gay-Lussac näher erforscht und von Letzterem wegen der so charakteristischen Farbe seines Dampfes mit obigem, vom griechischen Worte ἰοειδής, veilchenfarbig, abgeleiteten Namen belegt. Es kommt natürlich nie frei vor, sondern meistens im Zustande chemischer Verbindung mit Metallen, besonders Alkalimetallen, in vielen Soolquellen und im Meere, ebenso auch in organischen Ueberresten, die einstens vom Meere überfluthet waren, z. B. in den Steinkohlen. Im Chilisalpeter ist es spurweis zum Theil auch als iodsaures Salz enthalten. Es macht ausserdem einen integrirenden Bestandtheil aller im Meere lebenden Organismen und davon abstammenden Product aus, so des von *Gadus Morrhua* und anderen Gadusarten gelieferten sogenannten Leberthrans. Das wesentliche Material zur Gewinnung des Iods liefern aber die Strandpflanzen und die vom Meere ausgeworfenen Tange, besonders *Fucus crispus*. Diese werden verbrannt, die zusammengeschmolzene Asche (Varec oder auch Kelp genannt) wird mit Wasser ausgezogen, die gewonnene Lauge durch successives Einkochen und Erkaltenlassen von den krystallisirbaren Salzen (schwefelsaures Kali und Natron, Chlornatrium und Chlorkalium) möglichst befreit, darauf durch Schwefelsäure neutralisirt, abermals krystallisiren gelassen und die letzte Mutterlauge endlich mit Chlor behandelt, wodurch die darin enthaltenen Iodmetalle zerlegt werden, so dass das wenig lösliche Iod krystallinisch sich niederschlägt; oder die Lauge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und erwärmt, um die schwefelige und die unterschwefelige Säure zu entfernen, und endlich mit einem Zusatze von Braunstein oder noch besser von Eisenchlorid, wie zuerst von H. Schwarz vorgeschlagen worden, destillirt, wobei das abgeschiedene Iod in den Vorlagen sich ansammelt. Die Ausscheidung des Iods aus Iodmetallen durch Eisenchlorid wird durch die Unfähigkeit des Iods, mit Eisen eine dem Eisenchlorid entsprechende höhere Verbindungsstufe (Eiseniodid) einzugehen, bedingt. Kommt daher ein in Wasser gelöstes Iodmetall mit Eisenchlorid in Wechselwirkung, so wird letzteres zu Eisenchlorür reducirt, während das übrige Chlor an das Metall, womit das Iod verbunden ist, tritt und das Iod frei macht, nämlich (es sei das Iodmetall Iodnatrium):

Gewinnung des Iods.



$$NaI + Fe^2Cl^3 + Aq. = 2FeCl + NaCl + I + Aq.$$

In ähnlicher Weise wirkt schwefelsaures Eisenoxyd, nämlich:



$$NaI + Fe^2O^3 3SO^3 + Aq. = 2FeOSO^3 + NaOSO^3 + I + Aq.$$

Sind in der Mutterlauge gleichzeitig Brommetalle, so bleiben sie unzersetzt. — Noch ein anderes Verfahren ist von Millon angegeben worden. Ein Theil der iodmetallehaltigen sauren Mutterlauge wird mit Chlor behandelt, bis das anfangs ausgeschiedene Iod wieder gelöst ist, die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat und alles Iod somit in $ICl^3$ übergeführt ist, darauf noch 3mal so viel von derselben Mutterlauge zugemischt. Alles Iod wird nun abgeschieden, gemäss der Gleichung $ICl^3 + 3MeI = 3MeCl + 4I$, worin Me das mit Iod verbundene Alkalimetall bezeichnet. Das auf die eine oder die andere Weise abgeschiedene Iod wird in hanfenen Säcken gesammelt, durch Abfliessenlassen und Auspressen vom Wasser möglichst befreiet und durch Sublimation raffinirt. — Endlich kann auch aus den iodhaltigen Mutterlaugen mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässeriger schwefeliger Säure das Iod als unlösliches Kupferiodür ($Cu^2I$) ausgefällt und aus letzterem durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd allein oder mit Schwefelsäure das Iod abgeschieden werden.

Eigenschaften des Iods

Das Iod kommt in dem Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Blättern oder Blättchen vor, ist sehr weich, schwierig zu zerreiben, besitzt ein spec. Gew. nahe $= 4\frac{1}{2}$, riecht eigenthümlich, schwach chlorähnlich, schmeckt herb, zusammenschrumpfend, färbt die Haut, wie überhaupt jedes organische Gewebe, braun, wirkt in grösseren Dosen giftig; es schmilzt etwas über 100° C. (nach Regnault ist der Erstarrungspunkt des geschmolzenen Iod 113,58°), siedet über 180° und bildet einen dunkelvioletten Dampf, dessen specif. Gew. = 8,716 (Luft = 1) beträgt und dessen Farbe eben für das Iod so äusserst charakteristisch ist. In offenen Gefässen verdampft es übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur. Von reinem Wasser wird es nur in sehr geringer Menge gelöst, nach Wittsteins Versuchen enthält das bei + 10 bis + 12° C. mit Iod gesättigte Wasser in 5524 Gewichtstheilen 1 Theil Iod. Die Lösung hat eine gelblich-bräunliche Farbe. Wasser, welches Salze, namentlich Ammoniumsalze, aufgelöst enthält, löst Iod in weit grösserer Menge als reines Wasser auf. Am reichlichsten wird es aber von Lösungen von Iodwasserstoff und in Wasser löslichen Iodmetallen aufgenommen. Bleibt eine wässerige Iodlösung, worin noch ungelöst Iod sich findet, längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht durch Wasserzersetzung Iodwasserstoff, und es geht in Folge dessen eine grössere Menge Iod in die Lösung über. Daher auch die so abweichenden Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse des Iods in Wasser. — Starker Weingeist (*Spiritus Vini alcoholisatus*) nimmt $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Iod auf. Diese Lösung ist unter dem Namen Iodtinctur (*Tinctura Iodi*) officinell. Beim Vermischen mit Wasser wird der grösste Theil des Iods in Gestalt kleiner krystallinischer Blättchen daraus abgeschieden, daher auch eine solche concentrirte geistige Lösung zur innern Anwendung durchaus ungeeignet ist. Das passendste Mittel zur Auflösung des Iods behufs der arzneilichen Anwendung ist überhaupt eine Auflösung von Iodkalium. Eine solche Auflösung, aus 3 Grm. Iodkalium, 2 Grm. Iod und 50 Grm. Wasser bestehend, ist unter dem Namen Lugol's Iodsolution bekannt. Durch säurefreie alkalische Flüssigkeiten werden diese

Iodtinctur.

Lösungen entfärbt unter Bildung eines Iodalkalimetalles und eines iodsauren Salzes. Aetzammoniakflüssigkeit mit freiem Iod zusammengebracht, veranlasst die Bildung von Iodammonium und sehr explosivem Iodstickstoff oder richtiger Diiodamin = $N^{H}_{I_2}$, welches sich in Gestalt eines unlöslichen schwarzen Pulvers abscheidet. Iod ist ausserdem noch in reichlicher Menge in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Die ätherischen, spirituösen und salinischen Lösungen des Iods haben alle eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe, je nach der Menge des aufgelösten Iods. Die Lösung von Chloroform und Benzin ist carminroth, in Schwefelkohlenstoff violettroth, auch ist das Färbungsvermögen des Iods für diese Flüssigkeiten ausserordentlich gross, und nicht minder auch das Aneignungsvermögen derselben Flüssigkeiten für Iod. Wird z. B. eine wässerige Iodlösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so entziehen diese der wässerigen Flüssigkeit alles Iod und sammeln sich beim ruhigen Stehen am Boden des Gefässes, worin die Mengung geschehen, durch das aufgenommene Iod mehr oder weniger tief carmin- oder violettroth gefärbt, an. Nicht minder merkwürdig ist auch das Verhalten des Iods zum Stärkemehl, wovon es aus jedweder, wenn auch höchst verdünnter wässeriger Lösung mit blauer Farbe niedergeschlagen wird, daher auch eine heiss bereitete und wieder erkaltete verdünnte wässerige Stärkelösung mit zu den empfindlichsten Erkennungsmitteln des Iods gehört, gleichwie umgekehrt eine mittelst Iodkaliums bewirkt wässerige Iodlösung (1 Iod, 2 Iodkalium, 50 Wasser) ein treffliches Reagens auf Stärke ergiebt.*)

Lösungsmittel des Iods.

Iodstärke.

Man hat in neuerer Zeit versucht, das Iod in der Form von sogenannter Iodstärke (*Amylum iodatum*) in arzneiliche Anwendung zu nehmen, und zwar, wie es scheint, nicht ohne Erfolg, besonders bei Kindern. Die Darstellung geschieht am besten folgendermaassen: 10 Grm. bestes Stärkemehl werden mit etwas Wasser angerührt, dieser Brei unter Hinzufügung von 210 Grm. Wasser in einen gläsernen Setzkolben gegossen, und in dieses Gemisch aus einem zweiten Kolben, worin Wasser über der Lampe mit doppeltem Luftzuge im Sieden erhalten wird, mittelst eines darin luftdicht befestigten Dampfableitungsrohrs siedendheisser Wasserdampf unter öfterem Umschütteln eingeleitet, bis alles Stärkemehl zu einer klaren schleimigen Flüssigkeit gelöst ist. Man fügt nun dieser eine Lösung von 6 Grm. Iod in einer Auflösung von 6 Grm. Iodkalium in 20 Grm. Wasser zu, fährt mit dem Einleiten des Dampfes noch einige Minuten fort und lässt dann erkalten. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen homogene intensiv blaue Flüssigkeit, worin, nachdem man das Gewicht des Ganzen durch Hinzufügung der erforderlichen Wassermenge auf 500 Grm. gebracht hat, $^1/_{50}$ ihres Gewichts an Iod, also 2 Gr. Iod und ebensoviel Iodkalium, in 100 Grm. aufgelöst sind. Indem man in dieser Flüssigkeit, so lange sie noch heiss ist, ein gleiches Gewicht feinen Zucker auflöst, erhält man den Iodstärkesyrup (*Syrupus Amyli iodati*), welcher genau $^1/_{100}$ freies Iod und ebensoviel Iodkalium enthält. — Wird die in der beschriebenen Weise gewonnene flüssige Iodstärke mit einem Uebermaase von stärkstem Weingeiste vermischt, so wird das Iodstärkemehl in Gestalt eines dunkelblauen Pulvers niedergeschlagen.

---

*) Eine mit Hülfe der doppelten Menge reinen Iodkaliums bewirkte und auf 1000 K.-C. verdünnte Lösung von 6,35 Grm. reinen Iods in Wasser (somit $^1/_{20}$ Aeq. entsprechend, denn $^{127}/_{20}$ = 6,35), wovon 1 K.-C. 6,35 Milligrm. Iod enthält, wird mehrfach bei maassanalytischen Prüfungen benutzt, so zur quantitativen Bestimmung der Blausäure, der schwefeligen und arsenigen Säure, des Brechweinsteins (vgl. Handb. der angew. pharmac.- u. technisch-chemischen Analyse. 1871. S. 193).

Man erkennt das Iod als solches leicht an den oben beschriebenen äussern Kennzeichen und ganz besonders an den violetten Dämpfen, welche eine kleine Probe davon beim Erhitzen in einem engen Probircylinder liefert. In einfacher Lösung, dieselbe sei noch so verdünnt, wird es am leichtesten und unzweideutigsten mittelst Chloroforms, Schwefelkohlenstoffs oder dünnen Stärkekleisters erkannt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Trockenheit, der vollständigen Verflüchtigbarkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe im Porcellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft, endlich an der schnellen und vollständigen Löslichkeit in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron, und ebenso in einer wässerigen Lösung von Iodkalium. Die erstere Lösung ist farblos, wenn Iod nicht in Uebermaass genommen ist, die letztere ist unter allen Umständen rothbraun gefärbt (vgl. S. 123). Erkennung des Iods.

Das nicht raffinirte Iod, sogenanntes englisches Iod, ist nicht selten durch Iodcyan, einen sehr giftigen Körper, verunreinigt. Man erkennt solche Verunreinigung, wenn man etwa 3—6 Grm. des fein zerriebenen Iods in einem Kölbchen mit etwas Wasser schüttelt, darauf die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit wässeriger schwefeliger Säure bis zur völligen Entfärbung versetzt, darauf Eisenvitriollösung and etwas Kalilauge und endlich nach vorgängigem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zufügt, — bei gewesenem Vorhandensein von Iodcyan entsteht allmälig ein Niederschlag von Berlinerblau.

§ 89. Das Zeichen des Iods ist I, das Aequiv. = 127; sein chemisches Verhalten ist im Allgemeinen dem des Chlors und Broms sehr ähnlich, doch sind die Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, mehrentheils von geringerer Beständigkeit als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen und werden auch durch Chlor und Brom zersetzt, mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen. Mit Wasserstoff kann es nur auf mittelbarem Wege in Verbindung gebracht werden, und zwar am zweckmässigsten, indem man 1 Gewth. rothen Phosphor mit wenigem Wasser übergiesst, 20 Gewth. Iod hinzugiebt und gelinde erwärmt. Die Reaction findet nach der Gleichung $P + 5I + 8HO = 3HO, PO^5 + 5HI$ statt. Das Wasserstoffiodid, *Iodidum hydricum*, = IH, ist ebenfalls ein sehr saurer Körper, daher es auch gewöhnlich Iodwasserstoffsäure, *Acidum iodhydricum s. hydroiodicum*, genannt wird. Im reinsten Zustande ist es ein farbloses Gas, dessen spec. Gew. = 4,42; vom Wasser wird es in grosser Menge absorbirt und liefert in solcher Lösung die flüssige Iodwasserstoffsäure. Quecksilber, gegen welches Chlor- und Bromwasserstoff indifferent sich verhält, zerlegt den Iodwasserstoff unter Freiwerden von Wasserstoffgas, daher das Iodwasserstoffgas auch nicht über Quecksilber gesammelt werden kann. Chemisches Verhalten des Iods.

Die wässerige Iodwasserstoffsäure kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Iodwasserstoffs noch weniger als die wässerige Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die wässerige Chlorwasserstoffsäure dargestellt werden. Man verfährt erforderlichenfalls am besten folgendermaassen: Ein Gewichtstheil feingeriebenen Iods wird in einem weitmündigen Glase mit 30 Theilen Wasser übergossen und in diese Mischung unter fortdauerndem Umschütteln ein Strom Schwefelwasserstoffgases eingeleitet, bis alles Iod verschwunden und die Flüssigkeit rein milchweis geworden. Man unterbricht jetzt das Einströmen des Gases, nimmt die Flasche hinweg, schüttet allmälig noch 2 Theile fein zerriebenen Iods hinzu und schüttelt wohl um, bis alles Iod gelöst ist und die Flüssigkeit dadurch eine tief dunkelbraune Farbe angenommen hat. Man beginnt nun mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases von Neuem und fährt abermals so lange damit fort, bis alle braune Farbe der Flüssigkeit verschwunden, eine rein milchweise an deren Stelle getreten und die Mischung stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Man giesst die trübe Flüssigkeit in ein Glas mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, lässt sie klar werden, trennt dann die klare Flüssigkeit durch behutsames Ab- Iodwasserstoffsäure.

giessen und Filtriren von dem abgelagerten Schwefel, süsst die Filter mit etwa 6 Theilen gutem Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt endlich das Ganze in eine tubulirte Retorte, deren langer Hals bis in die Wölbung einer Vorlage hineinreicht, und destillirt bei raschem Feuer 6 Theile oder etwas darüber davon ab. Man lässt erkalten, giesst den Inhalt der Retorte in ein vorher tarirtes Gefäss, fügt, wenn es weniger als 30 Theile betragen sollte, die erforderliche Menge heisses destillirtes Wasser zu und verschliesst dann das Gefäss mit einem luftdicht schliessenden paraffinirten Korke. Das Destillat in der Vorlage ist fast nur schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und wird weggegossen.

Die in der eben beschriebenen Weise gewonnene wässerige Iodwasserstoffsäure enthält nahe $^1/_{10}$ ihres Gewichts reine Säure, schmeckt stark sauer, ist geruch- und farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft sehr bald gelb und bei dauerndem Luftzutritte allmälig immer dunkler, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft ein Theil des Wasserstoffs oxydirt wird, das hierbei frei gewordene Iod aber gelöst bleibt und der Flüssigkeit jene Farbe ertheilt. Indem man einen Streifen blanken Kupferblechs mit in das Aufbewahrungsgefäss hineinbringt, kann, nach R. Böttger's Erfahrung, dieser Uebelstand umgangen werden; das freiwerdende Iod geht an das Kupfer über und erzeugt Kupferiodür, welches in der Säure unlöslich ist. Die letztere bleibt daher dauernd farblos und klar, wird aber selbstverständlich schwächer. Eine ähnliche entwasserstoffende Wirkung wie die atmosphärische Luft üben auch viele sauerstoffreiche chemische Verbindungen aus, so salpeterige Säure, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure. Letzteres, verbunden mit der geringen Flüchtigkeit der wässerigen Iodwasserstoffsäure, ist auch Ursache, dass diese nicht in ähnlicher Weise wie Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Iodkalimetalle gewonnen werden kann. Sogar durch schwefelige Säure wird Iodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Schwefel und Iod zerlegt. — Die wässerige Iodwasserstoffsäure kann in einer Retorte bis zu dem spec. Gew. von 1.7 concentrirt werden, wobei sie den höchsten Siedepunkt (125 bis 128° C.) hat und 56.38 Proc. reine Säure enthält.

Die Leichtigkeit, womit die Iodwasserstoffsäure den Wasserstoff abgiebt, ist in der experimentirenden organischen Chemie, nach dem Vorgange von Berthelot, Erlenmeyer, Luynes u. A., vielfach benutzt worden, um sauerstoffreiche organische Körper in sauerstoffärmere (z. B. Milchsäure in Propionsäure) oder auch in ganz sauerstofffreie (so Glycerin in Allyl) überzuführen, ferner um niedere Kohlenwasserstoffverbindungen in wasserstoffreichere zu verwandeln (so Benzin = $C^{12}H^6$ successiv in $C^{12}H^8$, $C^{12}H^{10}$, $C^{12}H^{12}$ und $C^{12}H^{14}$) und hierdurch eine nähere Einsicht in ihre chemische Constitution zu gewinnen.

Iodmetalle. § 90. Aus der chemischen Vereinigung des Iods mit Metallen gehen die Iodmetalle, *Iodeta*, hervor, welche auf verschiedene Weise, je nach der Art des Metalls und je nach den Eigenthümlichkeiten der resultirenden Verbindungen, dargestellt werden können.

Man bereitet die Iodmetalle a) durch unmittelbares Zusammenbringen der trockenen Bestandtheile und gelindes Erwärmen (Iodarsen, Iodantimon), b) durch Aufeinanderwirken der Bestandtheile innerhalb Wasser (Iodeisen, Iodzink, Iodcadmium), c) durch Einwirkenlassen von wässeriger Iodwasserstoffsäure auf die Oxyde, Oxydhydrate oder die kohlensauren Verbindungen der betreffenden Metalle (Iodnickel, Iodkobalt, die Iodalkalimetalle), d) durch Fällung, wenn die zu erzielende Verbindung in Wasser unlöslich ist, in Folge wechselseitiger Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalles und eines in Wasser gelösten Salzes des betreffenden Metalls (Iodblei, Iodwismuth, Iodkupfer, Iodquecksilber, Iodsilber), e) durch Auflösen von Iod in der wässerigen Lösung des Oxyds, wobei allerdings gleichzeitig ein iodsaures Salz entsteht (die Iodalkalimetalle) oder endlich f) durch Zersetzung eines in Wasser gelösten Iodmetalls mittelst des in Wasser gelösten kohlensauren Salzes, dessen metallisches Radical man in Verbindung mit Iod überführen will (Iodkalium, Iodnatrium). — Mit manchen Metallen geht Iod Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so mit Quecksilber (Quecksilberiodür, *Iodetum hydrargyrosum*, Quecksilberiodid, *Iodetum hydrargyricum*). Endlich gehen auch gewisse Iodmetalle weitere Verbindungen unter einander ein, welche man

als Iodsalze, *Iodosalia*, bezeichnen könnte: so vereinigt sich Iodkalium mit Quecksilberiodid in verschiedenen Verhältnissen zu Iodquecksilberkalium. *Iodetum hydrargyrico-kalicum s. Iodhydrargyrus kalicus.* Iodsalze.

Von den Iodmetallen sind diejenigen, welche ein Alkali- und Erdmetall und ebenso Eisen, Zink, Mangan, Cadmium, Nickel und Kobalt als Grundlage enthalten, in Wasser und Weingeist löslich; unlöslich oder wenig löslich sind die Verbindungen mit den meisten basischen Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, somit Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber. Das Iodsilber ist in Salpetersäure unlöslich, in Salmiakgeist nur spurweise löslich und durch letzteres besonders vom Chlor- und Bromsilber unterschieden. Doch wird es durch Chlor und Brom zersetzt, nicht aber durch Chlor- und Bromkalium. Die in Wasser löslichen Iodmetalle bringen daher in den Lösungen solcher Metallsalze, deren metallische Grundlage mit Iod eine unlösliche oder wenig lösliche Verbindung eingeht, Niederschläge hervor, welche eben aus solchen unlöslichen Iodmetallverbindungen bestehen. Indem nun manche von diesen Niederschlägen charakteristisch gefärbt sind, z. B. die durch Auflösungen von Quecksilber- und Bleisalzen hervorgebrachten, so können in gewissen Fällen die betreffenden Metallsalze oder vielmehr deren Lösungen als Erkennungsmittel (Reagens) für in Wasser lösliche Iodmetalle benutzt werden, und umgekehrt. Erkennung der Iodmetalle.

Als hauptsächliches Erkennungsmittel der Iodmetalle gilt aber deren Verhalten gegen Chlor, Eisenchloridlösung und salpetrige Säure, und gleichzeitig das oben beschriebene Verhalten des freien Iods gegen Stärkelösung, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die meisten Iodmetalle nämlich, ganz besonders aber die in Wasser löslichen, werden durch Chlor, Eisenchloridlösung und salpetrige Säure zersetzt und das Iod daraus abgeschieden. Bringt man nun die Mischung mit Stärkelösung (1 Th. Stärke und 50 Th. Wasser, wozu die Hälfte von der angewandten Stärke an verdünnter reiner Schwefelsäure zugesetzt worden) zusammen, so färbt sich diese blau; schüttelt man die Mischung mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so nehmen diese das freie Iod auf und sammeln sich, nachdem nachträglich etwas Wasser zugefügt worden, bei ruhigem Stehen röthlich oder purpurn gefärbt am Boden des Probircylinders an. Anstatt Chloroform oder Schwefelkohlenstoff kann auch Aether angewandt werden; das durch Chlor frei gemachte Iod geht in den Aether über, welcher nun braun gefärbt obenauf schwimmt. Diese ätherische Lösung unterscheidet sich von der unter ähnlichen Verhältnissen mittelst Brommetalle gewonnenen nicht allein durch eine weit dunklere Farbe, sondern auch durch die Beständigkeit der Färbung, welche, wenn durch Brom veranlasst, allmälig verschwindet, in Folge rascher zersetzender Einwirkung des Broms auf den Aether.

Bei Anwendung von Chlorwasser zum Freimachen des Iods muss ein Ueberschuss des ersteren möglichst vermieden werden, indem durch Bildung von Chloriod oder von Iodsäure und Chlorwasserstoff die Reaction gleich wieder aufgehoben wird. Am besten stellt man die Prüfung in der Weise an, dass man zunächst eine kleine Probe von der Lösung des zu prüfenden Körpers mit der Stärkelösung vermischt (je niedriger die Temperatur der Mischung, desto empfindlicher die Reaction), dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und endlich verdünntes Chlorwasser mittelst eines Glasstabes oder einer Tropfröhre tropfenweise zusetzt. Bei Anwendung von salpetriger Säure (entweder in der Form von rother Salpetersäure oder, noch besser, einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali) und ebenso von Eisenchlorid (eine Mischung des officinellen Liquors mit gleichviel Wasser) ist ein Ueberschuss von geringerem Nachtheil. Letzteres ist jedoch bei Anwendung von Stärkelösung als Reagens weniger geeignet als bei Anwendung von Chloroform, auch ist es bei sehr verdünnten Flüssigkeiten nicht anwendbar. In letzterem Falle müssen diese vorher durch Verdunsten concentrirt werden, und dann reicht die kleinste Menge davon aus, um bei nachherigem Zusatze eines Tropfens von der Eisenchloridlösung und darauf folgendem Zufügen von Chloroform die Reaction zum Vorscheine zu bringen, welche bei nunmehrigem Zusatze von Wasser auch nicht wieder aufgehoben wird.

In Wasser wenig oder gar nicht lösliche Iodmetalle (Iodblei, Iodquecksilber, Iodsilber) schüttelt man mit Wasser und einer unzureichenden Menge Schwefel-

ammoniumflüssigkeit, filtrirt, fügt dann angesäuerten Stärkekleister (S. 155) und schliesslich unter Schütteln tropfenweise Chlorwasser oder von einer Lösung salpetrigsauren Kalis zu. Oder man mengt etwas von dem betreffenden Körper mit einem Uebermaasse von Natronkalk, bringt das Gemenge in eine enge Probirröhre, schüttet noch etwas Natronkalk darüber, erhitzt von oben nach unten bis zum Glühen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, macht das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure sauer und prüft diese Lösung dann mit rother Salpetersäure und Stärkekleister oder mit Eisenchloridlösung und Chloroform.

Erkennung des Iods in organischen Stoffen.

Um Iod in organischen Producten, z. B. Steinkohlen, zu ermitteln, müssen diese vorher mit Aetzkalilauge durchdrungen und dann eingeäschert werden. Die Asche wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird mit Schwefelsäure fast neutralisirt, hierauf durch Verdunsten concentrirt, das schwefelsaure Kali durch Krystallisation zum grössten Theile abgeschieden und die Mutterlauge in derselben Weise, wie S. 66 angegeben, behandelt und geprüft, oder man unterwirft dieselbe mit einem Zusatz von Eisenchlorid- oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung der Destillation aus einer kleinen Retorte mit längerem Vorstosse und prüft das Destillat mit Stärkelösung oder Chloroform.

Quantitative Bestimmung des Iods.

Ein weiteres sehr empfindliches Reagens für aufgelöste Iodmetalle, welches vorzugsweise behufs der quantitativen Bestimmung des Iods angewandt wird, ist eine Auflösung von Palladiumchlorür oder auch salpetersaurem Palladiumoxydul. Es entsteht dadurch in iodmetallhaltigen Flüssigkeiten eine dunkelbraune Färbung und demnächst ein schwarzer Niederschlag von Palladiumiodür, dessen Zusammensetzung, wenn bei + 80° C. getrocknet, den Verhältnissen PdI entspricht. Nun ist $PdI = 53,3 + 127 = 180.3$; folglich $\frac{180,3}{127} = 1.42$ und demnächst $\frac{x PdI}{1,42} = xI$, d. h. jede Menge bei einer analytischen Untersuchung gewonnenen Palladiumiodürs giebt durch Division mit 1.42 als Quotienten die entsprechende Gewichtsmenge Iod. Bei Anwendung von salpetersaurem Palladiumoxydul als Fällungsmittel setzt sich der Niederschlag schon nach kurzer Zeit vollständig ab. Bei Anwendung von Palladiumchlorür ist dies weniger der Fall, versetzt man aber die Mischung mit etwas freier Salzsäure und erwärmt im Wasserbade bei 60—100°, so scheidet sich das Palladiumiodür beim Schütteln schon nach wenig Secunden ebenfalls vollständig ab, und die überstehende Flüssigkeit erscheint völlig klar. Das Palladiumiodür ist in freien Säuren und auch in Auflösungen von Chloralkalimetallen (Unterschied von Palladiumbromür) unlöslich. — Die Bestimmung des Iods geschieht auch in der Form von Iodsilber (AgI = 235), welches in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich, in Salmiakgeist nur in sehr geringer Menge (1:2510) löslich ist. — Oder endlich man unterwirft den fraglichen Körper der Destillation mit Eisenchloridlösung, nimmt die Ioddämpfe in eine verdünnte Lösung von Iodkalium auf und bestimmt dann das Iod auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, wovon man solange unter Umschütteln zugiebt, bis alle Färbung verschwunden. 100 K.-C. einer Lösung des genannten Salzes, 14 Decigrm. davon enthaltend, entsprechen 7,161 Decigrm. reinen Iods, $^1/_{10}$ K.-C. folglich = 0,716 Milligrm. (vgl. § 234).

Iodsauerstoffverbindungen.

§ 91. Iod und Sauerstoff (O = S). Gegen Sauerstoff verhält sich Iod wie ein Säureradical; dessen bekanntere Oxydationsstufen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den beiden höheren Oxydationsstufen des Chlors, der Chlor- und Ueberchlorsäure, und werden daher auch diesen ähnlich Iodsäure = $IO^5$ und Ueberiodsäure = $IO^7$ genannt. Millon hat ausserdem noch zwei sauerstoffärmere Iodsauerstoffverbindungen dargestellt, welche wohl als Doppelsäuren zu betrachten sein dürften, nämlich eine Unteriodsäure (= $IO^4$ oder $IO^3,IO^5$) und eine Unter-Ueberiodsäure ($I^5O^{19}$ oder $4IO^3,IO^7$), doch ist die in den letztern Formeln als Component aufgenommene iodige Säure ($IO^3$) zur Zeit für sich noch unbekannt.

Bereitung von Iodsäure.

Die Iodsäure entsteht unter ähnlichen Verhältnissen wie die Chlorsäure, nämlich bei der Einwirkung von Iod auf wässerige Lösungen von alkalischen Oxyden. Es entsteht ein Iodmetall und ein iodsaures Salz (z. B. 6KO + 6I + Aq.

= 5KI + KOIO⁵ + Aq.), welche mittelst Weingeist, worin das erstere löslich, das letztere unlöslich ist, von einander geschieden werden können. Das letztere Salz kann auch rasch sehr rein gewonnen werden durch Oxydation von Iodkalium in verdünnter wässeriger Lösung mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali. Es entstehen Manganhyperoxydhydrat, freies Kali und iodsaures Kali, welches durch Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt erhalten wird (Weltzien in Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 120. S. 349). — Uebergiesst man 1 Theil Iod mit 8 Theilen Wasser und lässt unter Umschütteln Chlorgas einströmen, so entsteht Chlorwasserstoff und Iodsäure ($I + 5HO + 5Cl = 5HCl + IO^5$), welche beim Neutralisiren mit Aetzbaryt Chlorbaryum und iodsauren Baryt liefern. Das erstere bleibt gelöst, das letztere ist unlöslich. Aus chlorsaurem Kali (in Wasser oder salpetersäurehaltigem Wasser gelöst) treibt Iod das Chlor aus und tritt an dessen Stelle, iodsaures Kali erzeugend. Endlich entsteht auch Iodsäure, wenn Iod mit höchst concentrirter Salpetersäure behandelt wird, und zwar ist dies der kürzeste Weg, um die Iodsäure unmittelbar frei, d. h. ausser Verbindung mit Basen, zu gewinnen: man übergiesst in einem sehr geräumigen Kolben mit flachem Boden, langem und etwas engem Halse 1 Theil Iod mit 5 Theilen höchst concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht und erwärmt in freier Luft oder unter gut ziehendem Schornstein, bis alles Iod verschwunden. Man giesst hierauf den gesammten Rückstand, welcher aus abgeschiedener krystallinischer Säure und einer Lösung von Iodsäure in wässeriger Salpetersäure besteht, in eine Porzellanschaale ab und lässt bei einer Temperatur zwischen 120 und 130⁰ bis zum Trocknen verdampfen. — Sowohl die reine Säure, als auch deren Salze, werden beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Mischung färbt sich gelb, es entsteht Iodkalium, Chloro-Chlorsäure und freies Chlor; wässerige schwefelige Säure fällt aus der Lösung der Iodsäure und ihrer Salze Iod nieder, welches bei Zusatz von mehr schwefeliger Säure wieder verschwindet, indem Iodwasserstoff und Schwefelsäure entstehen. Man kann dieses Verhalten der schwefeligen Säure benutzen, um Iodsäure und iodsaure Salze als solche auch in der kleinsten Menge zu erkennen. Man bringt in einem Probircylinder einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit oder von der Lösung des fraglichen Körpers mit Chloroform zusammen und fügt dann unter Umschütteln von einer stark verdünnten wässerigen schwefeligen Säure zu — bei Anwesenheit von Iodsäure färbt sich das Chloroform durch Aufnahme von freigewordenem Iod roth. Ein Ueberschuss von schwefeliger Säure muss jedenfalls vermieden werden. In Ermangelung von schwefeliger Säure kann man auch Schwefelwasserstoffwasser anwenden, denn Schwefelwasserstoff scheidet ebenfalls aus Iodsäure Iod aus, welches beim Zufügen von weiteren Mengen von Schwefelwasserstoff zu Iodwasserstoff wird, während die Mischung durch Ausscheidung von Schwefel sich weiss trübt. Auch nascirender Wasserstoff thut dasselbe, so wenn man die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure ansäuert und darauf einen Zinkstab hineinlegt. Endlich kann als reducirendes Mittel auch die Lösung irgend eines Morphinsalzes benutzt werden, welche ausserdem noch den Vortheil hat, dass ein Ueberschuss nichts schadet. — In der Hitze werden die Iodsäure-Salze zersetzt, es entweicht Sauerstoff, in manchen Fällen auch Iod, und es bleibt ein Iodmetall (z. B. bei iodsaurem Kali), oder ein Gemenge aus solchem und Oxyd (z. B. bei iodsaurem Natron und iodsaurem Kalk), oder endlich ein Gemenge von Oxyd und überiodsaurem Salze (z. B. bei iodsaurem Baryt) zurück.

Die Ueberiodsäure entsteht ausser in dem eben angeführten Falle besonders beim Einleiten von Chlorgas in eine, überschüssiges Alkali enthaltende, heisse Lösung von iodsaurem Alkali (z. B. $2Cl + NaOIO^5 + 3NaO + Aq. = 2NaCl + 2NaO.IO^7$). Das nur sehr wenig lösliche zweibasischüberiodsaure Natron scheidet sich ab. Wird es in möglichst wenig kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt $2AgO.IO^7$ nieder, welches durch Salpetersäure in $AgOIO^7$ übergeführt werden kann, das durch Wasser in $2AgO.IC^7$ und freie Ueberiodsäure zerfällt, die vom Wasser aufgenommen wird.

Iod und Schwefel. Iod und Schwefel lassen sich leicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, was am besten in einem gewöhnlichen Arzneiglase, welches man in einem Tiegel mit Sande umgeben bei gelin- Iodschwefel.

dem Feuer erhitzt (am besten in freier Luft um von den Ioddämpfen nicht belästigt zu werden), ausgeführt werden kann. Ein Gemenge aus 4 Gewichtstheilen Iod und 1 Gewichtstheil Schwefel, was sehr nahe 2 Aequiv. (S = 16) des letzteren auf 1 Aequiv. des ersteren entspricht, liefert, auf diese Weise behandelt, eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse (*Sulfur iodatum s. Iodum sulfuratum*). Dieser Iodschwefel ist eine sehr lose Verbindung, welche schon beim Liegen an der Luft Iod entlässt und durch Weingeist vollständig in sich auflösendes Iod und zurückbleibenden Schwefel zerlegt wird. Aehnlich verhält es sich gegen eine wässerige Lösung von unterschwefeligsaurem Natron.

Chloriod. Iod und Chlor. Iod vereinigt sich mit Chlor in zwei Verhältnissen, nämlich zu Iodchlorür *Chloretum iodosum*, $= ICl$, und zu Iodchlorid, *Chloretum iodicum*, $= ICl^3$.

Das Iodchlorür wird nicht selten bei Verfertigung von Lichtbildern angewandt und kann zu diesem Zwecke auf verschiedene Weise dargestellt werden. Am reinsten wird es erhalten durch Destilliren eines Gemenges von Iod mit überschüssigem chlorsaurem Kali, am besten in dem Verhältnisse von 1:4, aus einer tubulirten Retorte, wobei in letzterer Chlorkalium, iodsaures und überchlorsaures Kali mit dem überschüssigen chlorsauren Kali gemengt zurückbleibt, unter Entwickelung von Sauerstoffgas das Iodchlorür überdestillirt und als eine rothbraune ölige Flüssigkeit in der Vorlage sich ansammelt. Die Reaction geht zwischen 2 Aequivalenten Iod und 4 Aequivalenten chlorsaurem Kali vor sich, nämlich $2I + 4KOClO^5 = 2KOClO^7 + KOIO^5 + KCl + 2O + ICl$; der Ueberschuss an chlorsaurem Kali ist nothwendig, um die Verdunstung freien Iods zu verhindern. Oder man behandelt Iod mit concentrirtem Königswasser, schüttelt die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether, welcher das Chloriod aufnimmt, scheidet alsdann die ätherische Lösung ab, wäscht sie einigemal mit Wasser und lässt zuletzt den Aether freiwillig verdunsten, wo dann flüssiges Chloriod rein zurückbleibt (Bunsen). Weniger rein zwar, aber mit weit geringeren Kosten kann das Iodchlorür noch folgendermaassen gewonnen werden: In eine Flasche von nahehin 300 K.-C. räumlichem Inhalt werden 30 Grm. Iod gethan und durch Erwärmen der Flasche zum Schmelzen gebracht. Sobald dies geschehen, wird die Flasche umhergeschwenkt, so dass das Iod über die ganze innere Fläche sich verbreitet und daselbst erstarrt. Man leitet darauf Chlorgas hinein, so lange es noch absorbirt wird, oder bis alles Iod in eine gelbliche weisse Masse (Iodchlorid) verwandelt ist, fügt dann noch 60 Grm. Iod und 30 Grm. Wasser hinzu und verschliesst die Flasche mit einem Glaspfropfen, worauf alles sehr bald zu einer rothbraunen öligen Flüssigkeit zerfliesst. — Das einfache Chloriod bildet eine ölige Flüssigkeit von rothbrauner Farbe, riecht stechend nach Chlor und Iod, reizt die Augen heftig, färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen. In Wasser ist es nicht löslich, sondern fällt zuerst in öligen Tropfen darin nieder, alsdann scheidet sich Iod ab, und die wässerige Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure und Iodsäure. In Weingeist und Aether ist es löslich zu gesättigt gelben Flüssigkeiten. Man kann es auch in schönen rothbraunen Krystallen krystallisirt erhalten, wenn nämlich Iod in einer Retorte bis zum Schmelzen erwärmt und dann unter fortdauerndem Erwärmen der Retorte ein rascher Strom trockenen Chlorgases in den Ioddampf geleitet wird und zwar nur so lange, bis alles Iod aus der Retorte verschwunden ist. Als Vorlage wird ein Stöpselglas genommen, worin nach dem Erkalten die Iodverbindung krystallisirt. (Trapp.)

Bromiod. Iod und Brom. Brom löst Iod zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, woraus Wasser das etwa in Ueberschuss zugesetzte Iod niederschlägt. Die wässerige Lösung ist braunroth, bleicht Lackmus, liefert mit Alkalien Brommetalle und iodsaures Salz.

## 9. Phosphor.

P = 31.

Vorkommen des Phosphors.

§ 92. Der Phosphor ist im Zustande von Phosphorsäuresalzen, besonders phosphorsaurem Kalk, im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche häufig verbreitet; in einigen thierischen Substanzen, so in den sogenannten albuminösen Stoffen, im Hirnfett, im Eieröl soll er als integrirender Bestandtheil des organischen Stoffes enthalten sein. Entdeckt wurde er erst 1669 von Brand, einem Kaufmann in Hamburg, als er, behufs der Aufsuchung des Steins der Weisen, eingedickten Harn mit Sand und Kohle gemengt der trockenen Destillation unterwarf. Der Name, welcher Lichtträger bedeutet, ist von seiner Eigenschaft, an der Luft im Finstern zu leuchten, hergenommen. Als chemisches Element ist der Phosphor erst nach 1777, besonders in Folge von Lavoisier's gründlichen Untersuchungen, erkannt worden. Im Harn ist derselbe, wie fast überall, wo er sich in der Natur vorfindet, im oxydirten Zustande als Phosphorsäure, und zwar im gefaulten Harn als phosphorsaures Natron-Ammon, enthalten. Beim Eindicken des Harns geht das letztere grösstentheils fort, und es bleibt saures phosphorsaures Natron zurück, von dessen Säure in der Glühhitze ein Theil durch die Kohle reducirt wird. Hierdurch wurde bei dem Brand'schen Versuche die Ausscheidung von Phosphor bedingt. Immerhin war aber die Ausbeute sehr unbedeutend, und der Preis des auf diese Weise gewonnenen Phosphor sehr hoch. Diess änderte sich aber sehr bald, nachdem Gahn und Scheele (1769) die Phosphorsäure als wesentlichen Bestandtheil der Knochen entdeckt, die Abscheidung aus denselben und deren Reduction zu Phosphor kennen gelehrt hatten. Die Knochenerde, d. h. dasjenige, was von den Knochen zurückbleibt, wenn sie bei Zutritt der Luft so lange erhitzt werden, bis sie ganz weiss geworden, ist in der That auch gegenwärtig noch das Material, welches ausschliesslich zur Gewinnung von Phosphor benutzt wird. Dieser Rückstand beträgt je nach der Beschaffenheit der Knochen 40 bis 50 % und besteht im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk ($3CaO,cPO^5$) nebst etwas kohlensaurem Kalk (5—6 Proc.) und phosphorsaurer Magnesia (2—3 Proc.); der übrige Bestand der rohen Knochen wird von Fett und organischem Gewebe (Collagen) ausgemacht. Der phosphorsaure Kalk der Knochen stammt ursprünglich aus dem Boden, woraus er durch das kohlensäurehaltige Wasser, welches den Boden tränkt, aufgenommen, zunächst den Pflanzen und durch diese den Thieren zugeführt wurde. Die Erkennung des Phosphors in den Naturkörpern fällt mit der der Phosphorsäure zusammen.

Gewinnung des Phosphors.

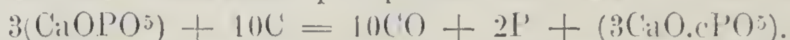
Behufs der Gewinnung von Phosphor werden die feingemahlenen weissgebrannten Knochen mit der angemessenen Menge mit Wasser verdünnter Schwefelsäure digerirt, wodurch wenig löslicher schwefelsaurer Kalk und sehr löslicher saurer dreibasisch-phosphorsaurer Kalk entstehen, nämlich (O = 8 und S = 16):



$$3CaO,cPO^5 + 2HOSO^3 + Aq. = 2CaOSO^3 + CaO2HO,cPO^5 + Aq.$$

Die Lösung des letzteren wird mittelst eines Seihetuches von dem ersteren getrennt, die saure Flüssigkeit dann bis zur Dicke eines Syrups verdunstet, darauf mit Kohlenpulver gemischt bei starkem, bis zum schwachen Glühen gesteigerten Feuer vollends eingetrocknet, wobei $CaO2HO,cPO^5$ in $CaO,aPO^5$ übergeht, und die Masse in irdenen Retorten mit zweckmässigen Vorlagen allmälig bis zum stärksten Glühen erhitzt. Es entweichen wasserstoffhaltige Gasarten, deren Wasserstoff aus der Kohle und von einer geringen Menge noch rückständi-

gen Wassers in der Mischung herrührt. Kohlenoxydgas und dampfförmiger Phosphor, welche man durch Wasser leitet, worin die Phosphordämpfe zu flüssigem und dann zu festem Phosphor sich verdichten, die Gase aber entweichen. In der Retorte bleibt neutraler dreibasisch-phosphorsaurer Kalk zurück, nämlich:



$$3(CaOPO^5) + 10C = 10CO + 2P + (3CaO.cPO^5).$$

9 bis 10 Theile Knochenasche liefern auf diese Weise 1 Theil Phosphor, welcher noch durch Umschmelzen unter Wasser und Abklärenlassen von fremden Einmengungen (rother Phosphor, Kohle) gereinigt und dann in Stangenform gebracht wird.

Erkennung des Phosphors.

Im Handel kommt der Phosphor gewöhnlich in Gestalt von farblosen oder gelblichen, wachsglänzenden Stängelchen vor, welche bei gewöhnlicher Temperatur biegsam, bis nahe zum Gefrierpunkt des Wassers erkaltet aber brüchig sind und dann einen krystallinischen Bruch zeigen. Sie sind entweder durchscheinend oder, nach längerem Aufbewahren unter Wasser, mehrentheils durch eine sich bildende weisse Kruste von krystallinischem Phosphor undurchsichtig geworden, stossen ausserhalb des Wassers einen weissen Rauch von knoblauchartigem Geruche aus, leuchten im Finstern mit grünlich-weissem Lichte und oxydiren sich langsam zu phosphoriger Säure, wobei Erwärmung eintritt, welche, wenn die Menge des Phosphors nicht allzu klein, leicht bis zum Schmelzpunkte (etwas über 44$^0$ C.), sogar bis zur Entzündungstemperatur (60$^0$ C.) des Phosphors sich steigern kann, daher grosse Vorsicht bei der Handhabung nöthig. Auch innerhalb des Wassers geht solche Oxydation auf Kosten der vom Wasser absorbirten Luft vor sich, daher auch das Wasser, innerhalb welchem Phosphor aufbewahrt wird, sauer reagirt. An diesen Verhältnissen ist der Phosphor leicht zu erkennen.

Prüfung auf Reinheit.

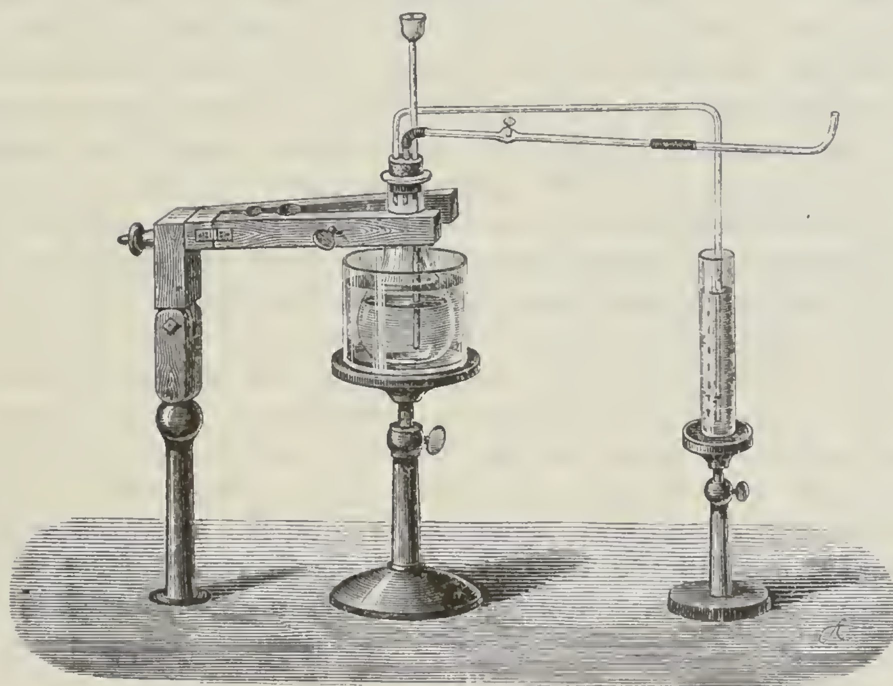
Der Phosphor kann leicht durch etwas Arsen, aus der Schwefelsäure, welche zur Zersetzung der Knochenasche gedient, herrührend, verunreinigt sein. Um dieses zu ermitteln, übergiesst man in einem etwas langhalsigen Kolben von angemessener Grösse etwa 6 Grm. davon mit der 16fachen Menge reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht, erwärmt im Sandbade oder über der Weingeistlampe bis zum völligen Verschwinden des Phosphors, giesst dann in ein Schälchen aus Platin oder Porcellan aus, vertreibt durch Erwärmen alle überschüssige Salpetersäure, nimmt den Rückstand durch Wasser auf, versetzt die Lösung in einem Digerirkolben mit einer reichlichen Menge klaren gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, verschliesst mit einem Korke und lässt das Gemisch an einem warmen Orte ruhig stehen. — bei Anwesenheit von Arsen in dem zur Ausführung dieses Versuchs verwandten Phosphor wird in letzter Instanz bald oder nach längerer Zeit, weil das Arsen mehrentheils zu Arsensäure oxydirt worden ist, eine gelbliche Trübung und ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen sich einstellen, im Gegenfalle wird die Mischung nur etwas weisslich getrübt werden durch Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens (vgl. ausserdem § 96).

Eigenschaften des Phosphors.

§ 93. Der Phosphor gehört zu den Körpern, welche die Erscheinung des Allotropismus in ausgezeichnetem Grade darbieten. Er kommt in zwei verschiedenen Zuständen vor, welche zunächst durch die Farbe unterschieden sind, nämlich als farbloser und als rother Phosphor. Der erstere, der gewöhnliche, ist, wie schon erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur fest, durchscheinend, klar oder oberflächlich undurchsichtig, farblos, zuweilen aber auch gelblich oder röthlich, je nachdem er kürzere oder längere Zeit dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt gewesen, wachsglänzend, von knoblauchartigem Geruche, bei 0$^0$ spröde, krystallisirbar in Rhombendodekaedern, besitzt ein spec. Gewicht = 1,83 bei + 10$^0$ C., eine spec. Wärme = 0,2, leuchtet im Finstern, raucht an der Luft, schmilzt

bei 44.2° C., kommt bei Ausschluss der Luft erhitzt bei 290° zum Sieden und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Er ist übrigens auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstbar (vgl. o.). Innerhalb einer Wasserstoffgas entwickelnden Mischung aus Zink, Wasser und Säure, oder in einem Wasserstoffgasstrom befindlich, geht ein geringer Theil desselben gasförmig in das Wasserstoffgas über und ertheilt letzterem die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen und eine verdünnte Silbersalpeterlösung, durch welche das Gas geleitet wird, zu schwärzen (man kann zu diesem Versuche den untenstehenden Apparat (Fig. 66) benutzen). Mit Wasser in einem

Fig. 66.



Destillirapparate erhitzt, entweicht mit den Wasserdämpfen auch dampfförmiger Phosphor, welcher bei Condensation der Wasserdämpfe in dem kälteren lufthaltigen Raume leuchtet, und in der Vorlage zu festen Körnchen sich verdichtet, während das wässerige Destillat phosphorige Säure haltig wird.

Auf dieses letztere Verhalten des Phosphors gründet sich das von E. Mitscherlich angegebene Verfahren zu dessen Erkennung in organischen Gemengen (vgl. Handb. der gerichtlich-chem. Analyse der chem. Gifte etc. 1873. S. 72).

Der farblose Phosphor ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Weingeist, etwas mehr in reinem Aether. 30 Grm. von letzterem können $3\frac{1}{2}$ Decigrm. Phosphor aufnehmen, weit weniger jedoch, wenn der Aether nicht vollkommen wasser- und weingeistfrei ist. Der officinelle Aether nimmt halb soviel auf. **Verhalten des Phosphors zu Lösungsmitteln.**

Die ätherische Phosphorlösung ist unter dem Namen *Aether phosphoratus* officinell und wird am besten folgendermaassen bereitet: Man übergiesst in einem Arzneiglase von etwa 100 K.-C. räumlichem Inhalt etwa 4 Grm. Phosphor mit 60 K.-C. destillirtem Wasser, taucht das Glas in heisses Wasser, um den Phosphor zu verflüssigen, fügt ein wenig reinen Harnstoff hinzu, verschliesst dann das Glas mit einem Korke und verwandelt den flüssigen Phosphor durch anhaltendes und starkes Schütteln des Glases unterhalb kalten Wassers in ein feines Pulver. Man lässt absetzen, giesst das Wasser ab und wäscht das Phosphorpulver zunächst

mit frischem Wasser, darauf mit stärkstem Weingeiste, dann einige Male mit Aether ab, giesst endlich zum dritten Male Aether darauf, verschliesst mit einem guten Korke und bewahrt an einem kalten dunkeln Orte auf.

Aetherische und fette Oele lösen Phosphor in reichlicherer Menge auf, die ersteren bis zu $^1/_{25}$, die letzteren bis zu $^1/_{80}$; am reichlichsten wird aber derselbe von Schwefelkohlenstoff aufgenommen, nämlich bis nahehin zum 10fachen Gewichte, ohne den flüssigen Zustand zu verlieren. Kräftige Lösungsmittel sind ausserdem noch Chloroform, Chlorschwefel, flüssiger Chlor- und Schwefelphosphor, aus welchen Lösungen, wenn sie warm bereitet wurden, beim Erkalten ein Theil des Phosphor in farblosen Dodekaëdern auskrystallisirt. — Der farblose Phosphor ist sehr leicht oxydirbar und absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft und zerfliesst allmälig zu einem sauren Syrup, welcher eine concentrirte Lösung von phosphoriger und von Phosphorsäure ist. Wenn ein grösseres Phosphorstück oder mehrere kleine Phosphorstücke beisammen einander berührend dem Zutritte der Luft ausgesetzt sind, so tritt mehrentheils in kurzer Zeit, wie schon erwähnt, eine Selbstentzündung ein und der Phosphor verbrennt flammend zu Phosphorsäure, daher die Nothwendigkeit, den Phosphor unter Wasser aufzubewahren, welches davon nicht zersetzt wird, ausser in hoher Temperatur oder unter Vermittelung alkalischer Oxyde. Wasser, worin Phosphor aufbewahrt wird, riecht knoblauchartig und schwärzt Silberlösung; diess wird theils durch darin diffundirten Phosphordampf, theils durch einen Gehalt an phosphoriger Säure veranlasst, deren Bildung durch den Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft bedingt wurde (vgl. S. 160). — Aus Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzlösungen werden durch Phosphor die Metalle theils rein, theils als Phosphormetalle niedergeschlagen und die Flüssigkeiten enthalten dann phosphorige Säure.

Phosphor ist leicht entzündlich,

ist giftig.

Die Leichtentzündlichkeit des Phosphors und die Bösartigkeit der durch Phosphor verursachten Brandwunden machen die grösste Vorsicht bei Handhabung von Phosphor nothwendig. Wenn eine Verbrennung stattgefunden, so ist ein Liniment aus Leinöl und Kalkwasser, oder aus Leinöl und in Wasser zerrührter gebrannter Magnesia (Magnesiamilch) das zweckmässigste Hülfsmittel. Innerlich wirkt der Phosphor als ein im höchsten Grade reitzendes und entzündendes Gift, gegen welches zunächst ein Gemisch aus Chlorwasser und Magnesiamilch zu gleichen Theilen das zweckmässigste Gegenmittel sein dürfte. In den Fabriken, wo die sogenannten Reibzünder, deren wesentlich zündendes Material Phosphor ist, verfertigt werden, sind die Arbeiter nicht selten mit einer sehr bösartigen Degeneration der Kieferknochen heimgesucht, deren nächste Ursache nur die Dämpfe von phosphoriger Säure oder auch Phosphorwasserstoff sein können, welche bei der Anfertigung dieser Zündhölzer sich entwickeln und in dem Raume verbreiten. Gute Ventilation und Aufstellen von Chlorkalk auf flachen Schüsseln sind die hier anzuwendenden zweckmässigsten Präventivmaassregeln. (Vgl. O. Krause in R. Wagner's Jahresber. 1874.)

Rother Phosphor.

Wird farbloser Phosphor bei Ausschluss sauerstoffgashaltiger Luft, so z. B. in einer mit Kohlensäuregas angefüllten Retorte, mit deren Hals eine in Quecksilber tauchende Glasröhre von etwas über 30 Zoll Länge in Verbindung gesetzt ist, allmälig höher erhitzt (240—250°), so geht er langsam in rothen Phosphor über, welcher wie der glasige Stangenphosphor nichts Krystallinisches zeigt, kann aber auch unter gewissen Verhältnissen krystallinische Structur annehmen (Brodie, Hittorf), was auch mit dem farblosen Phosphor der Fall ist.

Dieselbe Wirkung übt auch das Licht aus, daher das oberflächliche

Rothwerden der Phosphorstangen, wenn sie unter Wasser in dem Zutritte des Lichts ausgesetzten Gläsern aufbewahrt werden. Am stärksten findet die Röthung in violetten Gläsern statt. In Schwefelkohlenstoff ist der rothe Phosphor unlöslich, daher man sich auch dieses Mittels bedient, um denselben ganz rein von noch unverändert gebliebenem farblosen Phosphor zu erhalten. In ganzen Stücken erscheint er braunroth, ist spröde, von muscheligem Bruche und unvollkommenem Metallglanz; als Pulver erscheint er mehr scharlachroth. Sein spec. Gewicht ist bei $+ 17^0 = 2-2{,}09$. Er ist, wenn vollkommen frei von gewöhnlichem Phosphor, geruch- und geschmacklos, nicht giftig, leuchtet nicht an der Luft und absorbirt nur sehr langsam Sauerstoff und Feuchtigkeit; er ist in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ebenso, wie schon erwähnt, in Schwefelkohlenstoff unlöslich, wird durch alkalische Laugen in der Wärme nicht angegriffen, von mässig concentrirter Salpetersäure jedoch oxydirt. In einer Atmosphäre von Kohlensäuregas über die Temperatur, bei welcher er sich erzeugte, hinaus erhitzt, kommt er bei $290^0$ zum Schmelzen und kehrt ohne Gewichtsveränderung in den ursprünglichen Zustand zurück. Durch heftigen Schlag, heftiges Reiben kann er entzündet werden, verbrennt aber viel langsamer als der gewöhnliche Phosphor, weil die Verbrennung nur in dem Maasse fortschreitet, als durch die dabei entwickelte Hitze die Verwandlung in letzteren vor sich geht.

Chemisches Verhalten des Phosphors.

§ 94. Der Phosphor verhält sich ausschliesslich als Säureradical. Er geht mit Sauerstoff drei saure Verbindungen ein, nämlich unterphosphorige Säure $= PO$, phosphorige Säure $= PO^3$ und Phosphorsäure $= PO^5$, von denen die letztere, welche in verschiedenen Modificationen sich darbietet, allein in pharmaceutischer Beziehung von Interesse, daher auch weiterhin ausführlich behandelt ist.

Die unterphosphorige Säure entsteht beim Digeriren von Phosphor mit Lösungen von alkalischen Oxyden, am besten alkalisch-erdigen, so z. B. Kalkmilch, nämlich ($O = 8$):



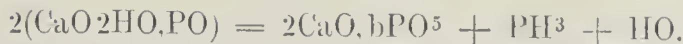
$$3CaOHO + 4P + 6HO + Aq. = PH^3 + 3(CaO2HO, PO) + Aq.$$

Mittelst verdünnter Kleesäure kann die unterphosphorige Säure vom Kalk getrennt und dann durch Verdunsten der Lösung concentrirt werden. Sie stellt im concentrirtesten Zustande, mit sehr nahe 50% Wasser, eine syrupsdicke Flüssigkeit dar, welche beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerfällt (nämlich:



$$2(3HO,PO) = PH^3 + 3HO,PO^5).$$

Mit der Luft in Berührung geht die unterphosphorige Säure allmälig in phosphorige Säure über. Alle Salze sind in Wasser löslich und wasserhaltig, und geben beim Erhitzen Wasser, Phosphorwasserstoff und zurückbleibendes pyrophosphorsaures Salz, z. B.



$$2(CaO2HO,PO) = 2CaO,bPO^5 + PH^3 + HO.$$

Sie wirken, wie auch die freie Säure, auf die Lösungen der edeln Metalle reducirend ein. Auch Kupfersalze werden reducirt (wesentliche Abweichung von der phosphorigen Säure), und zwar in verschiedener Weise je nach den Verhältnissen. Giebt man zu einem Uebermaasse von unterphosphoriger Säure von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und erwärmt bis auf $60^0$ C., so entsteht ein kupferrother Niederschlag, welcher nicht metallisches Kupfer, sondern Kupferhydrür ($Cu^2H$) ist, und von Chlorwasserstoffsäure rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Kupferchlorür gelöst wird. Bei stärkerem Erhitzen, ebenso bei vorhandenem Uebermaass an Kupfersalz wird metallisches Kupfer abgeschieden (Würtz).

**Phosphorige Säure.**

Die phosphorige Säure entsteht gleichzeitig mit Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors, rein aber durch Zersetzung des Phosphorchlorürs oder phosphorigen Chlorids durch Wasser ($PCl^3 + 3HO = 3HCl + PO^3$). Beim Eindampfen bis zur Syrupsdicke entweicht die Chlorwasserstoffsäure. Wird nun die concentrirte Flüssigkeit unter die Luftpumpe gebracht, so gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse: $3HO,PO^3$. Beim Einkochen der wässerigen Lösung, ebenso beim Schmelzen der krystallisirten Säure zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, nämlich:



$$4(3HO,PO^3) = PH^3 + 3(3HO,PO^5).$$

Dem Phosphorwasserstoff ist jedoch immer freier Wasserstoff beigemengt. Von den Salzen sind die Alkalisalze leicht löslich; dieselben bringen in Lösungen von Kalk-, Baryt-, Magnesia- und Bleisalzen Niederschläge von unlöslichen phosphorigsauren Salzen hervor (Unterschied von der unterphosphorigen Säure, deren gleichnamige Salze in Wasser löslich sind), von denen die drei ersteren, nicht aber das letztere, in Essigsäure löslich sind. In den normalen phosphorigsauren Salzen sind auf 1 Aequiv. Säure 2 Aequiv. fixer Basis und 1 Aequiv. basisches Wasser enthalten. Die phosphorige Säure ist somit eine dreibasische Säure.

**Reducirende Wirksamkeit der phosphorigen Säure.**

Die phosphorige Säure wirkt, ähnlich der unterphosphorigen Säure, auf viele Verbindungen reducirend ein, so namentlich auf salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, schwefelige Säure. Das salpetersaure Silberoxyd wird zu metallischem Silber, das Quecksilberchlorid zu Chlorür, und ist in letzterem Falle plosphorige Säure in Ueberschuss und wird die Mischung erwärmt, so wird metallisches Quecksilber abgeschieden, nämlich: $4HgCl + 2PO^3 + 4HO = 4HCl + 2PO^5 + 4Hg$. Das Quecksilberchlorid ist besonders zur Entdeckung von phosphoriger Säure sehr geeignet, noch $^1/_{1000}$ von dieser letztern kann dadurch leicht wahrgenommen werden. Wässerige schwefelige Säure mit einem Ueberschusse von phosphoriger Säure erwärmt giebt Schwefelwasserstoff (nämlich: $3PO^3 + 2SO^2 + 2HO + Aq. = 3PO^5 + 2HS + Aq.$), welcher bewirkt, dass bei Gegenwart von arseniger Säure Schwefelarsen ausgefällt wird. Ist schwefelige Säure im Ueberschuss, so findet zwischen dieser und dem Schwefelwasserstoff eine Reaction statt; letzterer wird nicht wahrgenommen, sondern es wird Schwefel abgeschieden (nämlich: $2HS + SO^2 = 2HO + 2S$). — Wasserstoff *in statu nascente* verwandelt die phosphorige, sowie die unterphosphorige Säure in Wasser und Phosphorwasserstoff, welcher letztere dem Wasserstoffgas sich beimischt, und darin leicht sowohl durch die grüne Färbung der Flamme, als auch durch die Schwärzung erkannt werden kann, welche solches Wasserstoffgas in verdünnter Höllensteinlösung veranlasst.

---

**Verbindungen des Phosphors mit Schwefel,**

Wie Sauerstoff, so verhält sich auch Schwefel gegen Phosphor, und wie jener damit Sauerstoffsäuren, so liefert dieser Sulfosäuren. Sie entstehen unmittelbar durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel, die höhern Schwefelungsstufen jedoch nur in höherer Temperatur und unter äusserst heftiger Explosion. Bei Anwendung von rothem Phosphor ist die Einwirkung minder heftig.

**Chlor, Brom, Iod und**

Die Verbindungen mit Chlor, Brom und Iod sind nicht sauer. Das phosphorige Chlorid oder Dreifach-Chlorphosphor ($PCl^3$) entsteht, wenn Phosphor in Ueberschuss mit Chlorgas in Berührung ist. Es ist eine wasserklare, stark rauchende, bei + 78° C. siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. = 1,45. — Das Phosphorchlorid oder Fünffach-Chlorphosphor ($PCl^5$) entsteht, wenn über flüssigen Chlorphosphor Chlorgas bis zur Sättigung geleitet wird. Es ist ein fester weisser krystallinischer Körper, welcher in nicht dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, allmälig zerfliesst, indem er in Folge von Aufnahme von Feuchtigkeit unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas in flüssiges Phosphoroxychlorid = $P^{O^2}_{Cl^3}$ übergeht, welche Verbindung in neuerer Zeit vielfach zur Darstellung wasserfreier organischer Säuren (vgl. § 145 D.) benutzt worden ist, und behufs solcher Verwendung durch Destillation von Phosphorchlorid mit krystallisirter Borsäure gewonnen wird. Unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffgas destillirt das Phosphoroxychlorid über in Gestalt einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, deren spec. Gew. = 1,7, Siedepunkt = 110° C. Mit Wasser in Berührung zersetzen sich diese drei Verbindungen vollständig und gehen unter

Bildung von Chlorwasserstoff die erstere in phosphorige Säure, die zweite und dritte in Phosphorsäure über. — Der Zweifach-Iodphosphor = $PI^2$, welchen man durch Eintragen von Iod in eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 78, S. 76) erhält, hat in neuerer Zeit insofern eine pharmaceutische Wichtigkeit erlangt, als aus dessen Einwirkung auf Glycerin Allyliodür ($C^6H^5.I$) hervorgeht, welches leicht in Allylrhodanür oder ätherisches Senföl übergeführt werden kann (vgl. § 127).

Wasserstoff.

Mit Wasserstoff vereinigt sich Phosphor ebenfalls in mehreren Verhältnissen. Die eine Verbindung ist gasförmig, unter dem Namen Phosphorwasserstoffgas bekannt und besonders durch ihre unter gewissen Umständen erfolgende Selbstentzündung merkwürdig; ihre Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $PH^3$. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas entsteht unter andern beim Erwärmen von Phosphor mit Kalkmilch (vgl. § 264) oder alkalischen Laugen, so Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit. Die Wechselwirkung geht zunächst zwischen 4 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Alkalihydrat vor sich, nämlich: $4P + 3KOHO = 3KOPO + PH^3$. Bei Vorhandensein eines grossen Ueberschusses an Alkali verwandelt sich aber das unterphosphorigsaure Salz leicht weiter unter Wasserzersetzung in phosphorigsaures, daher auch dem so gewonnenen Phosphorwasserstoffgase freies Wasserstoffgas beigemengt ist. Viel weniger ist letzteres der Fall, wenn man unmittelbar rohes Phosphorcalcium (*Calcium phosphoratum* der chemischen Fabriken) verwendet. Letzteres ist ein Gemeng aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk und Phosphorcalcium (CaP), welcher letztere in Berührung mit Wasser in Kalkhydrat, unterphosphorigsauren Kalk und Phosphorwasserstoff sich umsetzt, nämlich: $2CaP + 6HO = CaOHO + CaO2HO.PO + PH^3$. Unter allen Umständen darf aber der Versuch nur in weit offenen Gefässen (Becherglas, Porcellanschaale) vorgenommen werden, niemals aber in nur unvollständig gefüllten Kolben oder Flaschen, gegenfalls eine sehr gefährliche Explosion eintreten kann. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas verdankt übrigens die Selbstentzündlichkeit einer darin diffundirten geringen Menge flüssigen Phosphorwasserstoffs ($PH^2$), verliert dieselbe, wenn zweckmässig aufgefangen, nach einiger Zeit, unter Abscheidung von etwas Phosphor, ebenso auch wenn demselben geringe Spuren von Alkohol- und Aetherdampf, oder des Dampfes von ätherischen Oelen, besonders von Terpentinöl und Steinöl, beigemischt werden. Der Phosphorwasserstoff geht mit manchen festen und flüssigen Chloriden, so mit Zinn- und Antimonchlorid, mit Chloraluminium u. a. Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, ebenso auch mit Brom- und Iodwasserstoff. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt. Ueber Phosphin und Phosphonium vgl. § 193.

Phosphormetalle.

Phosphor verbindet sich auch mit Metallen zu Phosphormetallen, von denen jedoch nur wenige der Zersetzung durch Wärme widerstehen. Es gehören besonders zu diesen letzteren die Verbindungen des Phosphors mit Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink und Chrom, und unter diesen sind die vier ersteren besonders noch dadurch ausgezeichnet, dass sie auch der Einwirkung der Salzsäure und verdünnten Schwefelsäure, nicht aber der Salpetersäure, widerstehen. Nur wenige Phosphormetalle entstehen auf nassem Wege durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf die Lösungen der Salze der betreffenden Metallsalze, und wo unter solchen Verhältnissen Niederschläge entstehen (so bei Gold-, Silber-, Quecksilber- und Bleilösungen), bestehen dieselben auch selten aus reinen Phosphormetallen, sondern enthalten mehrentheils freies Metall eingemengt, oder sie sind, wie beim Quecksilber, Verbindungen aus Phosphormetall und unverändertem Metallsalz. So besitzt der Niederschlag, welchen Phosphorwasserstoff in Quecksilberchloridlösung hervorruft, gleichviel, welches der beiden Reagentien vorwaltet, die Zusammensetzung: $Hg^3P^2 3HgCl + 3HO$. Unter allen Metalllösungen ist übrigens eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder einem andern Silberoxydsalz am empfindlichsten gegen Phosphorwasserstoffgas, indem in solcher Lösung beim Eintritte auch sehr kleiner Spuren von Phosphorwasserstoffgas sogleich eine Bräunung und bald ein schwarzer Niederschlag entsteht, welcher ein Gemenge aus metallischem Silber und Phosphorsilber ist.

In jüngerer Zeit ist von Frankreich aus Phosphorzink (*Zincum phosphoratum*) als Arzneimittel an Stelle des reinen Phosphors empfohlen worden. Es wird zu solchem Zwecken durch Erhitzen eines Gemenges aus zertheiltem Zink und rothem Phosphor innerhalb eines Stroms

trockenen Wasserstoffgases bereitet und von chemischen Fabriken in Gestalt eines schwach metallisch glänzenden grauen Pulvers in den Handel gebracht. Es ist in Wasser unlöslich, wird von Salzsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und Bildung von Chlorzink zersetzt; beim Erhitzen an der Luft geht es in phosphorsaures Zinkoxyd über, wovon es stets geringe Menge enthält und welches durch kalte Digestion mit Salmiaklösung ausgezogen werden kann. Als Arzneimittel wird es in Pulverform, mit Stärkemehl gemischt, auch in Pillenform, mit Süssholzpulver und Gummischleim gemischt, gereicht (Vigier und Curie). Es soll dem Phosphor ähnlich wirken, aber milder.

## Phosphorsäure.

$PO^5 = 71$ oder $P^2O^5 = 142$ (wenn $O = 16$).

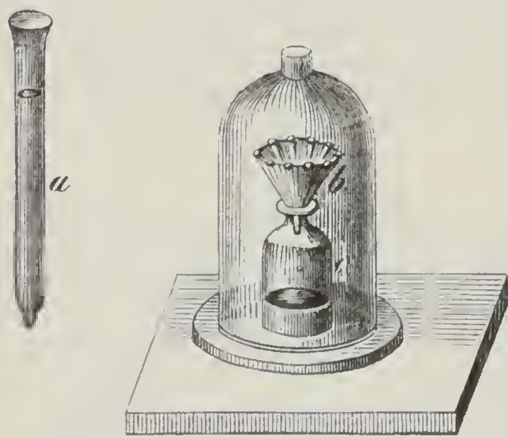
§ 95. Die Phosphorsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, worin mit 1 Aequivalent des letztern = 31 5 Aequivalente Sauerstoff = 40 verbunden sind, daher sie im Allgemeinen durch die Formel $PO^5$ bezeichnet wird. Sie ist im Zustande von Phosphorsäure-Salzen im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche häufig verbreitet und macht besonders als phosphorsaurer Kalk (Knochenerde) einen wesentlichen Hauptbestandtheil des thierischen Knochengerüstes aus (vgl. S. 159.).

Man stellt Phosphorsäure dar:

Verschiedene Darstellungsweisen der Phosphorsäure.

1. aus der Knochenerde mittelst verdünnter Schwefelsäure (*Acidum phosphoricum ex ossibus*). Diese Säure hält immer etwas Kalk und Magnesia und wohl auch Schwefelsäure zurück, und trübt sich daher beim Vermischen mit Weingeist, welcher schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und Magnesia daraus niederschlägt. Sie wird gegenwärtig nur behufs der Gewinnung von phosphorsaurem Natron dargestellt (vgl. § 235).

Fig. 67.



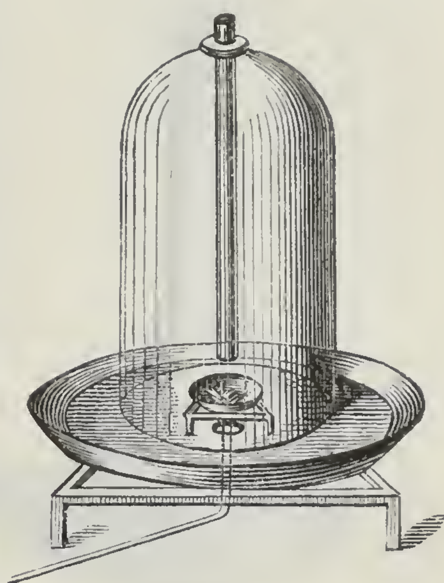

2. durch Zerfliessenlassen von Phosphor an der Luft (*Acidum phosphoricum per deliquium s. phosphaticum*). Um bei Bereitung dieser Säure gegen eine Selbstentzündung des Phosphors gesichert zu sein, verfährt man wie in der nebenstehenden Figur 67 dargestellt ist. Man bringt in Glasröhren von 4—5 Zoll Länge und 4—5 Linien Weite, welche an beiden Enden offen, am untern aber etwas verengt sind (*a*), Phosphorstangen von passender Dicke und solcher Länge, dass dieselben die Glasröhren nicht überragen, vertheilt mehrere solche beschickte Glasröhren auf einen Glas- oder Porcellantrichter (*b*) und stellt diesen auf ein Glasgefäss (*c*), welches etwas Wasser enthält, und bedeckt das ganze mit einer tubulirten Glasglocke, deren Tubus nur lose verschlossen wird. Man sieht bald die sich bildenden, im Dunkeln leuchtenden Nebel der phosphorigen Säure, die durch Anziehung von Feuchtigkeit schwerer werden und zu Boden fallen, wo sich nach und nach eine saure Flüssigkeit ansammelt, während die Phosphorstangen allmälig ganz verschwinden. — Die so gewonnene Säure enthält, wenn sie nicht nachträglich mit Salpetersäure gekocht worden, phosphorige Säure und bringt in Quecksilberchloridlösung einen weissen (Quecksilberchlorür), in Silberlösung allmälig einen grauschwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Phosphorsilber und metallischem Silber, hervor:

Bereitung der wasserleeren Phosphorsäure.

3. durch feuriges Verbrennen des Phosphors in trockener Luft oder in Sauerstoffgas (*Acidum phosphoricum per ignitionem paratum*), und kann hierzu den in der beigegebenen Figur 68 dargestellten Apparat anwenden. Der Glasteller, welcher in der Mitte durchbohrt ist und mittelst eines knieförmig gebogenen

Glasrohres mit einem, atmosphärische Luft oder besser Sauerstoffgas enthaltenden Gasreservoir in Verbindung steht, ist auf einen Dreifuss gestellt und trägt auf einem kleinen Dreifuss von Glas eine kleine Porcellanschaale. Man legt ein erbsengrosses Stückchen wohlausgetrockneten Phosphors auf das Schälchen, entzündet es durch Berührung mit einem an einem Ende erwärmten Draht oder Glasstabe und setzt schnell die Glocke auf. Sobald der Phosphor verbrannt ist, wird ein weiteres Stückchen, welches man vorher sorgfältig und mit grosser Vorsicht zwischen weissem Fliesspapier abgetrocknet, durch das Porcellanrohr eingetragen, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Gasreservoirs erschöpft ist.

Fig. 68.



Das Product, welches sich in schneeähnlichen Flocken an die Wandungen der Glocke und auf den Teller niederschlägt, ist wasserleere Phosphorsäure (Phosphorsäure-Anhydrid), welche mit Wasser zunächst einbasische Phosphorsäure, $HOaPO^5$, auch Metaphosphorsäure genannt, giebt, daher Eiweisslösungen coagulirt, Chlorbaryum- und Höllensteinlösung weiss fällt. Der letztere Niederschlag ist $AgOaPO^5$, und durch seine Löslichkeit im Ueberschusse von metaphosporsaurem Alkali noch weiter charakterisirt (das gelbe dreibasisch-phosphorsaure und das weisse zweibasisch-phosphorsaure Silberoxyd sind nämlich unlöslich, das erstere in einem Ueberschusse von dreibasisch- oder gewöhnlichem, das zweite in einem Ueberschusse von zweibasisch- oder pyro-phosphorsaurem Natron). Der in Chlorbaryumlösung erzeugte Niederschlag ist $BaOaPO^5$, d. h. metaphosphorsaurer oder *a*phosphorsaurer oder endlich einbasisch-phosphorsaurer Baryt, was alles gleichbedeutend ist. Die zwei- und dreibasischen Säuren dagegen bewirken nur nach vorgängiger Neutralisation in Chlorbaryumlösung eine Fällung (nämlich $2BaO,bPO^5$ und $3BaO,cPO^5$). Die einbasische Phosphorsäure ist in dem sogenannten *Acidum phosphoricum glaciale* enthalten.

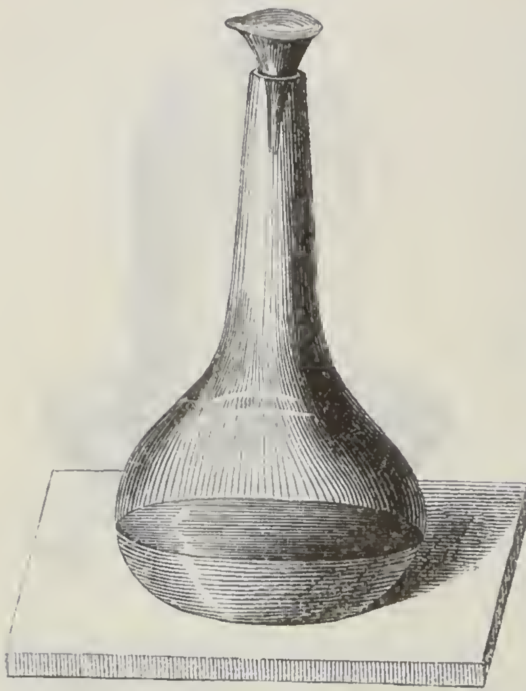
4. durch Oxydation von Phosphor mittelst Salpetersäure. Das Product, die ausschliesslich officinelle Säure (*Acidum phosphoricum officinale*), ist die dreibasische Phosporsäure, d. h. Phosphorsäure, welche in ihrem Hydrate 3 Aequiv. Wasser enthält, wovon in den Salzen 1, 2 oder 3 durch 1, 2 oder 3 Aequiv. Base vertreten sind. Sie lässt Eiweisslösungen ungetrübt und schlägt nach vorhergegangener Neutralisation mit einem Alkali Silbersalze gelb nieder. Der Niederschlag ist $3AgO,cPO^5$. Durch längeres vorsichtiges Erhitzen etwas über 212° C. wird sie unter Wasserabgabe zunächst in zweibasisches Hydrat ($2HO,bPO^5$) und durch stärkeres Erhitzen bis zum Glühen in einbasisches Hydrat ($HO,aPO^5$), *Acidum phosphoricum glaciale*, übergeführt. Bei fortgesetztem Glühen verdampft (im Platingefässe) letzteres allmälig ohne Rückstand. Mit Wasser in Berührung gehen beide Säuren allmälig, schnell beim Erwärmen, wieder in dreibasische Säure über.

**Meta- und Pyrophosphorsäure.**

Die ein- und zweibasische Phosphorsäure lassen sich auch als gepaarte Säuren betrachten, deren Paarling bei ersterer durch 2, bei der zweiten durch 1 Aequiv. wasserleere Phosphorsäure (inactives Phosphorsäure-Anhydrid) ausgemacht wird, nämlich: $(2PO^5)3HO,PO^5$ und $(PO^5)2(3HO,PO^5)$. Die einbasische Säure wird auch, wie schon erwähnt, Metaphosphorsäure genannt und durch $aPO^5$ ausgedrückt; die zweibasische Phosphorsäure führt auch die Namen Pyrophosphorsäure und Paraphosphorsäure und hat die Bezeichnung $bPO^5$; die dreibasische endlich heisst gewöhnliche Phosphorsäure (auch Orthophosphorsäure, d. h. rechte oder echte Phosphorsäure) und hat die Bezeichnung $cPO^5$, sie ist die ausschliesslich natürlich vorkommende.

**Bereitung der officinellen Phosphorsäure**

§ 96. Zur Bereitung der officinellen Phosphorsäure in pharmaceutischen Laboratorien bedient man sich am zweckmässigsten eines etwas langhalsigen Kolbens mit flachem Boden (Fig. 69). In diesen werden 12 Gewichtstheile officinelle reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. oder 25% Säuregehalt gegeben und


Fig. 69.

darauf 1 Gewichtstheil Phosphor, welchen man vorher mit destillirtem Wasser gut abgespült hat, zugefügt. Man setzt den Kolben auf das geheitzte Sandbad, stellt auf dessen Mündung einen Trichter und auf diesen eine kleine flache Porcellanschaale. Sobald die Salpetersäure eine Temperatur von 80 bis 90° C. erlangt hat, tritt zwischen dieser und dem Phosphor eine Reaction ein. Der Phosphor wird zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt, die Salpetersäure dagegen zu Stickoxyd reducirt, welches, Gasform annehmend, in dem leeren Theil des Kolbens sich verbreitet und hier auf Kosten der atmosphärischen Luft theilweis wieder zu Untersalpetersäure oxydirt wird. Der Kolben füllt sich daher anfangs mit röthlichgelben Dämpfen an, welche jedoch bald durch einen gelblichweissen Dampf ersetzt werden. Sollte in Folge zu starker Erwärmung die Reaction zu heftig werden, so hat man nur nöthig, entweder den Kolben etwas in die Höhe zu heben und eine etwas höhere Sandschicht darunter zusammen zu schüren, oder etwas warmes destillirtes Wasser durch den Trichter in die Mitte des Kolbens fliessen zu lassen.

Sehr erleichtert und beschleunigt wird übrigens die Operation, wenn in den Kolben von vorn herein eine Schicht grob gestossenen Glases, wovon das feine Pulver abgesiebt worden, gebracht wird, in Folge der dadurch bewirkten grossen Vertheilung des Phosphors (O. Maschke). Anstatt Glas, welches bei nicht richtiger Auswahl leicht zu anderweitigen Verunreinigungen der Phosphorsäure Veranlassung geben kann, wendet man besser grob zerstossenen Quarz an, welcher vorgängig zunächst mit Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen worden.

und deren Reinigung von arseniger und phosphoriger Säure.

Sobald die Reaction aufgehört und von dem noch vorhandenen Phosphor aus nur noch sparsam Gasbläschen sich entwickeln, nimmt man den Kolben hinweg und setzt ihn zum Erkalten auf etwas erwärmten Sand bei Seite. Wenn nach dem Erkalten der zurückgebliebene Phosphor erstarrt ist, was übrigens zuweilen erst im Momente der Bewegung stattfindet, wird die saure Flüssigkeit in eine Platinschaale oder eine mit Draht umstrickte Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur (welche jedoch kaum zweimal zu gleichem Zwecke benutzt werden kann, da auch solche Glasur von der concentrirten heissen Säure angegriffen wird) abgegossen und über freiem Feuer im Freien oder unter einem mit einem gut ziehenden Schornsteine in Verbindung stehenden Verschlage bis zum Sieden erhitzt. Zu einem gewissen Zeitpunkte tritt eine stürmische Entwickelung von rothgelben Dämpfen ein in Folge einer nun vor sich gehenden Reaction zwischen der vorhandenen phosphorigen Säure und der concentrirter gewordenen Salpetersäure. Man muss daher Acht haben und wenn nöthig die Schaale vom Feuer entfernen oder letzteres etwas mässigen. Hat die Entwickelung der gelben Dämpfe aufgehört, so erwärmt man weiter. Es können nun zwei Fälle eintreten. Entweder färbt sich bei einem weitern Zeitpunkte die ganze Flüssigkeit plötzlich grauschwarz, oder dies findet nicht statt, sondern es kommen bei fortgesetztem Erhitzen Flämmchen aus der Mitte der Flüssigkeit zum Vorscheine. Das erstere findet statt, wenn der angewandte Phosphor arsenhaltig war, die saure Flüssigkeit daher arsenige Säure enthält. Es tritt zwischen letzterer und der noch vorhandenen phosphorigen Säure eine Wechselwirkung ein, die phosphorige Säure wird zu Phosphorsäure oxydirt und die arsenige Säure zu Arsen reducirt, welches sich eben als schwarzes Pulver vollständig abscheidet, wobei auch ein knoblauchartiger Geruch wahrnehmbar wird. In solchem Falle nimmt man die Schaale vom Feuer, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt dann vom abgeschiedenen Arsen ab, nachdem man die Vorsicht gebraucht, das Filter vorher zunächst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit reinem Wasser auszulaugen. Das Filter, worauf nach beendigter Filtration der Arsen zurückgeblieben, wird mit

frisch ausgekochtem destillirten Wasser ausgesüsst. Man giesst etwas Weniges von dem sauren Filtrate in einen Reagircylinder und prüft mittelst Quecksilberchloridlösung, oder durch Erhitzen auf Platinblech, ob noch phosphorige Säure darin vorhanden, was mehrentheils der Fall sein wird. In solchem Falle fügt man dem gesammten Filtrate eine angemessene Menge reine Salpetersäure zu und dampft von Neuem ein, bis eine mittelst eines etwas erwärmten Glasstabes oder mittelst eines Platinspatels herausgenommene Probe nach geschehener Auflösung in etwas Wasser nicht mehr weder auf Salpetersäure noch auf phosphorige Säure reagirt. Letzteres geschieht auf die Weise, dass man zu der Hälfte der Auflösung in einem Reagircylinder etwas Aetzsublimatlösung zufügt und erwärmt — eine weisse Trübung (Quecksilberchlorür) giebt die Anwesenheit von phosphoriger Säure zu erkennen. Sollte dies nun wider Erwarten der Fall sein, so lässt man erkalten, fügt abermals etwas Salpetersäure zu und dampft von Neuem ein. Hatte aber keine Schwärzung, folglich keine Ausscheidung von Arsen stattgefunden, weil der benutzte Phosphor arsenfrei gewesen war, so beweisen die bei weiterer starker Erhitzung auftretenden Flämmchen das Vorhandensein von phosphoriger Säure, welche eben bei einem gewissen Grade der Erhitzung mit Wasser zu Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure sich umsetzt, nämlich: $4(3HO,PO^3) = PH^3 + 3(3HO,PO^5)$. Man lässt daher in solchem Falle erkalten, setzt Wasser und Salpetersäure zu und verfährt weiter wie im Vorhergehenden.

Die nachträglich mit Wasser bis zum vorschriftmässigen specifischen Gewichte verdünnte reine Phosphorsäure stellt nun eine klare farb- und geruchlose Flüssigkeit dar von stark saurem Geschmack, enthält bei einem spec. Gew. = 1,12 bei + 15° C. (Ph. Germ. 1872) 15% wasserleere und 20% dreifach-gewässerte Phosphorsäure (somit: $3HO.cPO^5 + 392$ Aq. = 490), hiermit stimmen Ph. Helv. und Russ. nahe überein, nicht aber Ph. Brit. (spec. Gew. 1,08 = 10%) und Ph. Gall. (spec. Gew. 1,45 = 45%). Sie wirkt auf organische Gewebe nicht ätzend, coagulirt nicht Eiweiss, giebt mit Lösungen von Höllenstein und Chlorbaryum keine Niederschläge. Wird aber zu der silberhaltigen und ebenso zu der baryumhaltigen Probe nachträglich Salmiakgeist tropfenweise zugefügt, so entsteht in der ersten ein gelber, in der zweiten ein weisser Niederschlag. Wird etwas von der Säure in einem Platinschälchen so weit verdunstet und erhitzt, bis die Säure in dicken weissen Dämpfen sich zu verflüchtigen beginnt, dann erkalten gelassen und der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, so giebt diese Flüssigkeit nun mit Eiweisslösung, Höllenstein- und Chlorbaryumlösung unmittelbar weisse Niederschläge. — Durch dieses gesammte Verhalten wird die Identität nicht selbst bereiteter officineller Phosphorsäure hinreichend festgestellt; die Reinheit ergiebt sich aus dem Ausbleiben jeder Reaction bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte und beim Erwärmen (Metalle, so Arsen*), Blei, Kupfer), mit Lösungen von Höllenstein und Chlorbaryum nach vorgängigem Zusatz von etwas reiner Salpetersäure (Salz- und Schwefelsäure), mit Aetzsublimatlösung bei nachträglichem Erwärmen (phosphorige Säure), mit Eisenvitriollösung und reiner concentrirter Schwefelsäure (Salpetersäure), endlich mit höchstrectificirtem Weingeist (erdige Salze**).

Eigenschaften der reinen offic. Phosphorsäure.

*) Behufs specieller und rascher Prüfung auf Arsen befolgt man am zweckmässigsten das Bettendorf'sche Verfahren. 10 Grm. von der fraglichen Säure werden zu diesem Zwecke in einem Platin- oder Porcellanschälchen bis zur Syrupsdicke abgedunstet, der erkaltete Rückstand mit etwas offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die Mischung in einen Reagircylinder gegeben, mit dem gleichen Volum übersaurer Zinnchlorürlösung versetzt, der Cylinder in heisses Wasser getaucht und längere Zeit darin verharren gelassen — bei Anwesenheit von Arsen (gleichviel Arsenige- oder Arsensäure) entsteht sehr bald eine dunkele Trübung und schliesslich ein fleckiger Niederschlag von metallischem Arsen, gegenfalls bleibt die Mischung klar. — Auch die Reinsch'sche Probe führt nach gleicher Richtung hin rasch zum Ziele. Man vermischt zu diesem Behufe in einem schmalen Reagircylinder 6—10 Grm. von der fraglichen Säure mit gleichviel oder etwas mehr offic. reiner Salzsäure, giebt dann einen Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs (vgl. S. 144 Anm.) von solcher Länge, dass derselbe nicht aus der Flüssigkeit hervorragt, hinein, senkt den Cylinder in siedendes Wasser und lässt etwa eine Stunde darin verharren — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Kupferfläche unverändert, gegenfalls läuft dieselbe mehr oder weniger dunkel an durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer.

**) Eine geringfügige weisse Trübung tritt wohl mehrentheils ein, wenn die Concentration in Ermangelung einer Platinschaale in einer Porcellanschaale vorgenommen, deren Glasur von der erhitzten conc. Säure stets etwas angegriffen wird, und kann unbeanstandet bleiben.

Verhalten der Phosphorsäure zu den Basen.

§ 97. Phosphorsäuresalze. Die offic. Phosphorsäure ist, wie schon erwähnt, eine dreibasische Säure, d. h. eine Säure, welche in ihren normalen Salzen auf 1 Aeq. Säure (= $PO^5$ = 71) 3 Aeq. einsäuriger Basis aufnimmt, die entweder 3 Aeq. Basis (wie in der Knochenasche, dem gelben Silberniederschlage und dem ammoniakalischen Magnesianiederschlage) oder 2 Aeq. Basis und 1 Aeq. basisches Wasser (wie in dem officinellen Natronsalze), oder 1 Aeq. Basis und 2 Aeq. basisches Wasser (wie im löslichen sauren phosphorsauren Kalke) sein können. Von den normalen Phosphorsäuresalzen mit 3 oder 2 Aeq. Basis sind nur diejenigen im Wasser löslich, welche ein eigentliches Alkali enthalten, daher auch diese letzteren Salze in Auflösungen anderer Salze, deren Basen mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen liefern, Niederschläge veranlassen, welche jedoch mehrentheils in freier Säure löslich sind, so dass sie nicht entstehen, wenn die eine oder die andere der zusammengebrachten Lösungen freie Säure in erheblicher Menge enthält. Besonders charakteristisch ist überhaupt für die in Wasser löslichen Phosphorsäuresalze der gelbe Silberniederschlag ($3AgO.PO^5$), welcher beim Zusammenbringen mit Höllensteinlösung entsteht. Sogar manche in Wasser unlösliche weisse Phosphorsäuresalze (z. B. die Salze mit alkalischerdiger Basis) nehmen beim Uebergiessen mit verdünnter Höllensteinlösung eine gelbe Farbe an. Arsenige Säure verhält sich zwar einigermaassen ähnlich, ist aber durch das Verhalten der salzsauren Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser anderweitig sehr leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden. Ausserdem liefert auch die ammoniakalische Lösung des gelben, arsenige Säure haltigen Niederschlages beim Erwärmen einen Silberspiegel in Folge des Ueberganges der arsenigen Säure in Arsensäure auf Kosten des Silberoxydes. — Ein noch weiter allgemeiner anwendbares (die Abwesenheit von Thonerde vorausgesetzt) Reagens für in Wasser gelöste Phosphorsäuresalze, deren Lösung durch freies Ammoniak nicht getrübt wird, ist eine Auflösung von Magnesia in überschüssiger Salpetersäure, welche nachträglich mit einem Uebermaass von Aetzammoniak versetzt und dann klar filtrirt worden. Dieses Reagens bringt in jeder Flüssigkeit, welche irgend welches in Wasser lösliches Phosphorsäuresalz enthält und vorher mit Aetzammoniak alkalisch gemacht worden, einen weissen Niederschlag hervor, welcher phosphorsaure Ammon-Magnesia ($AmO\,2MgO,\,cPO^5 + 12\,HO$) ist und durch Glühen in $2\,MgO,\,bPO^5$ verwandelt wird. Aus dem Gewichte dieses Glührückstandes kann auch die Menge der vorhanden gewesenen Phosphorsäure bestimmt werden, nämlich $2\,MgO,\,PO^5 = 111$, folglich $\frac{111}{71} = 1.563$, demnach $\frac{x\,(2\,MgO,\;PO^5)}{1.563} = x\,PO^5$, d. h. jedwede Menge zweibasisch-phosphorsaurer Magnesia giebt durch Division mit 1.563 als Quotienten die entsprechende Menge Phosphorsäure. Arsensäure verhält sich allerdings unter gleichen Verhältnissen ganz ähnlich, dagegen giebt die Lösung des ungeglühten Phosphorsäure-Doppelsalzes in reiner verdünnter Essigsäure mit Silberlösung einen gelben, die des Arsensäuresalzes einen braunrothen Niederschlag.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Erkennung der Phosphorsäure in sauren Lösungen.

Die ammoniakalische Magnesiasalzlösung als Reagens auf Phosphorsäure ist, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, nur auf neutral- oder alkalischreagirende Flüssigkeiten anwendbar, welche nicht schon durch freies Ammoniak allein getrübt werden; zur Prüfung saurer Flüssigkeiten, welche ohne Trübung zu erleiden nicht neutralisirt werden können, dagegen durchaus unzulässig, da der Niederschlag in jeder freien Säure löslich, dessen Entstehung daher durch freie Säure verhindert wird. Anders verhält es sich mit einer Lösung von Uranoxyd-Ammon in Essigsäure. Diese bringt in phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten, wofern sie nicht ein grosses Uebermaass an freier Mineralsäure enthalten, einen voluminösen gelblichweissen Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Uranoxyd hervor, welcher von dem entsprechenden Magnesianiederschlage wesentlich eben dadurch sich unterscheidet, dass er in freier Essigsäure unlöslich ist. Nach dem Glühen hat der Niederschlag die Zusammensetzung von $2\,Ur^2O^3,\,PO^5$ und enthält dann genau 20 % Phosphorsäure (Knop.). — Noch ein anderes Erkennungsmittel für

Phosphorsäure, welches, wie die Uranoxydlösung, für saure Flüssigkeiten, gleichviel ob die Base ein Alkali, eine alkalische Erde oder auch Thonerde, anwendbar ist, bietet molybdänsaures Ammon dar. Um mittelst desselben auf Phosphorsäure zu prüfen, bringt man zunächst etwas von dessen Lösung in Wasser in einen Reagircylinder, fügt dazu tropfenweise so viel reine Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure als erforderlich, um die anfangs entstandene Trübung wieder aufzuheben, und hierauf von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung des fraglichen Körpers, gleichviel ob Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure das Lösungsmittel gewesen, und erwärmt — bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich das Gemisch gelb und es entsteht allmälig ein Niederschlag, welcher molybdänsäurereiches (über 90 %) dreibasisch-phosphorsaures Ammon ist. Ueberschüssige Phosphorsäure löst die Verbindung, so dass die Reaction nur bei einem Ueberschusse von molybdänsaurem Ammon eintritt. Wird der gelbe Niederschlag auf ein Filter gesammelt, mit einer mit Salzsäure übersättigten Lösung von molybdänsaurem Ammon gewaschen, dann in Ammoniak gelöst, durch Uebergiessen des Filters mit verdünntem Salmiakgeiste, und darauf von einer amoniakalischen Bittersalzlösung zugefügt — so fällt phosphorsaure Ammon-Magnesia nieder. Es darf übrigens nicht unbemerkt gelassen werden, dass Arsensäure unter gleichen Verhältnissen dem molybdänsauren Ammon gegenüber wie Phosphorsäure sich verhält, dieselbe daher vorher beseitigt werden muss, wenn bei deren Vorhandensein auch auf Phosphorsäure geprüft werden soll. Arsenige Säure ist ohne Einfluss, wofern bei der Prüfung nur alles vermieden wird, was deren Ueberführung in Arsensäure veranlassen könnte, so die Anwendung von Salpetersäure anstatt Salzsäure.

**Anderweitige Ermittelung der Phosphorsäure.**

In Ermangelung sowohl von Uranoxydlösung als auch von molybdänsaurem Ammon können in Wasser unlösliche Erdsalze auch in nachstehender Weise auf Phosphorsäure geprüft werden: man zerrührt etwas von dem fraglichen pulverförmigen Körper mit etwa seinem dreifachen Gewichte mit gleichviel Wasser verdünnter Schwefelsäure, nimmt dann das Gemisch mit starkem Weingeiste auf, filtrirt, setzt Wasser zu, darauf reines kohlensaures Natron bis zur starken alkalischen Reaction und kocht, bis aller Weingeist entwichen. Man filtrirt den Rückstand, neutralisirt mit verdünnter Salpetersäure und prüft nun portionweise mit Silberlösung und einer freies Ammoniak enthaltenden Bittersalzlösung. Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht im ersten Falle ein gelber, im zweiten ein reichlicher weisser Niederschlag. — Man kann auch das fragliche (salzsäurefreie) Salz in einem Reagircylinder mit Wasser übergiessen, erwärmen, durch tropfenweisen Zusatz von officineller Salpetersäure auflösen, diese Lösung mit noch mehr Wasser verdünnen, wenn nöthig filtriren und hierauf mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd (wie man solche bei der Zersetzung des krystallisirten normalen salpetersauren Wismuthoxyds durch Wasser, behufs der Bereitung des officinellen Wismuthniederschlags, und Abfiltriren erhält) versetzen —, bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag = $BiO^3PO^5$, aus dessen Gewichte auch bei richtigem Verfahren der Gehalt an Phosphorsäure quantitativ bestimmt werden kann.

Ist die zu prüfende in Wasser unlösliche Verbindung ein Salz mit einem Schwermetalloxyd als Basis (und mit Ausschluss von alkalischen Erden, Chromoxyd und Thonerde), so löst man dasselbe in Salzsäure oder, wenn diese es nicht löst, in Salpetersäure, versetzt die Lösung zunächst mit Aetzammoniak in Ueberschuss und dann mit Schwefelammonium, digerirt eine Zeit lang in dem zugekorkten Kölbchen und filtrirt dann ab. War Phosphorsäure vorhanden, so ist diese in die ammoniakalische Flüssigkeit übergegangen; diese wird mit Salzsäure angesäuert, um etwa aufgelöste Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) auszufällen, wenn nöthig abermals filtrirt, mit Salmiakgeist alkalisch gemacht und mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzt — es entsteht nun ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher in solchem Falle auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, dann in verdünnter Essigsäure gelöst eine Flüssigkeit giebt, worin salpetersaures Silberoxyd einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd veranlasst.

## 10. Bor.

$B = 11$.

Bor. § 98. Das Bor oder Boron ist die Grundlage der Borsäure, daher der Name, und wurde 1807 von Davy und 1809 von Gay-Lussac und Thénard mittelst Kalium aus letzterer rein abgeschieden, indem sich dabei borsaures Kali erzeugte. Die Borsäure selbst wurde 1702 von Homberg (gestorben 1715 zu Paris, wo er beim Herzog von Orleans als Leibarzt fungirte) entdeckt und 1742 von Baron, dem Vorgänger von Lavoisier in der Pariser Akademie, als wesentlicher Bestandtheil des Boraxes, eines schon längst beim Löthen der Metalle benutzten Salzes nachgewiesen. In neuester Zeit haben sich besonders Wöhler und Sainte-Claire Deville mit der Darstellung von Bor im grösserem Maassstabe sowohl mit Anwendung von Natrium als auch von Alumium beschäftigt und es ausser in der bereits bekannten amorphen, noch in einer andern Modification, nämlich als krystallinisches (diamantisches Bor) kennen gelehrt. Das amorphe Bor stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches an der Luft erhitzt in ein Gemenge von Borsäure und Stickstoffbor sich verwandelt, und in dieser Beziehung zum atmosphärischen Stickgase in der That als einzig in seiner Art dasteht. Ebenso verhält es sich beim Erhitzen in Stickoxydul- und in Stickoxydgase. Beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgase geht es in Schwefelbor ($BS^3$) über, welches mit Wasser in Berührung in Schwefelwasserstoff und Borsäure sich umsetzt. Das diamantische Bor stellt durchsichtige Krystalle von der Härte und dem Glanze des Diamants dar, welche theils farblos, theils gelb und dunkler gefärbt sind, so dass sie wohl zuweilen fast schwarz und metallisch glänzend erscheinen. Specif. Gew. = 2,68. Die Härte ist nahe der des Diamants gleich. An der Luft erhitzt erleidet es keine Veränderung, in Sauerstoffgas erhitzt wird es nur oberflächlich oxydirt. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung darauf, und nur beim Schmelzen wirken letztere oxydirend und lösend darauf ein. — Beide Arten von Bor vereinigen sich unter Feuererscheinung mit Chlor zu $BCl^3$.

Das früher als eine dritte Modification des Bors betrachtete sogenannte graphitische Bor hat Wöhler später als eine Verbindung von Bor mit Alumium ($AlB^2$) erkannt.

### Borsäure.

$BO^3 = 35$ oder $B^2O^3 = 70$ (wenn $O = 16$).

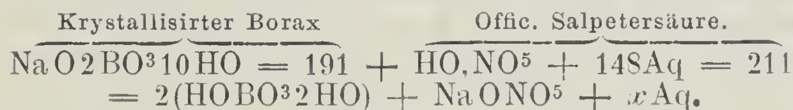
(*Acidum boricum s. boracicum.*)

§ 99. Die Borsäure ist das einzige bekannte Oxyd des Bors, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $BO^3 = 35$ entspricht. Sie findet sich frei in, Laguni genannten, kleinen vulkanischen Seen Ober-Italiens, besonders im Toskanischen, und wird daraus gewonnen. Diese rohe Borsäure enthält gegen 20% fremde Einmengungen, mehrentheils schwefelsaure Ammoniak-Magnesia. Ausserdem kommt sie auch in Verbindung mit Basen im Mineralreiche vor, so mit Natron im Tinkal oder natürlichen Borax.

Borsäure. Vorkommen und

mit Magnesia im Boracit und Stassfurtit, mit Kalk im Datolith und Botriolith, mit Kalk und Natron im Boronatrocalcit, welches in letzterer Zeit aus Südamerika in England unter dem Namen Boraxkalk importirt und zur Darstellung von Borax benutzt wird. Auch in gewissen Mineralwässern (so in der Adelheidsquelle zu Heilbrunn) findet sich Borsäure, und neuerdings ist dieselbe von C. G. Wittstein und Fr. Apoiger auch im Pflanzenreiche aufgefunden worden, nämlich im Samen von *Maasa* oder *Maesa picta*, einer zu den Primulaceen gehörenden Pflanze, welche vor nicht langer Zeit aus Abyssinien unter dem Namen *Saoria* als specifisches Mittel gegen den Bandwurm nach Europa gebracht worden.

**Bereitung der Borsäure.** In pharmaceutischen Laboratorien stellt man die Borsäure aus dem Borax dar durch Zersetzung desselben mittelst einer Mineralsäure. Zu diesem Behufe löst man fünf Theile Borax in der dreifachen Menge heissen Wassers auf, fügt zu der heissen Lösung sechs Theile officinelle Salpetersäure und lässt erkalten. Nach 24 Stunden sammelt man die auskrystallisirte Säure auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, presst aus, löst von Neuem in dem vierfachen Gewichte kochenden destillirten Wassers und lässt abermals krystallisiren. Die in dieser Weise gewonnenen gereinigten Krystalle werden abermals in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst und über Fliesspapier ausgebreitet bei gelinder Wärme getrocknet. — Der Vorgang bei der obigen Zersetzung ist folgender:



$$\overbrace{NaO\,2BO^3\,10HO}^{\text{Krystallisirter Borax}} = 191 + \overbrace{HO,NO^5 + 148Aq}^{\text{Offic. Salpetersäure.}} = 211$$
$$= 2(HOBO^3\,2HO) + NaONO^5 + x\,Aq.$$

Das salpetersaure Natron bleibt nebst etwas Borsäure und freier Salpetersäure in der Mutterlauge.

**Chemisches Verhalten der Borsäure.** Die krystallisirte Borsäure ist eine Verbindung von Borsäure mit 3 Aeq. Wasser (= 43,6%), wovon $\frac{1}{3}$ Hydratwasser, $\frac{2}{3}$ Krystallwasser sind. Das erstere entweicht erst in der Glühhitze, wobei wasserfreie Borsäure als eine zähflüssige Masse zurückbleibt, welche beim Erkalten zu einem farblosen Glase erstarrt. Die krystallisirte Säure stellt weisse, schuppenartige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, sechsseitige Blätter dar, ist geruchlos, fast geschmacklos, wirkt weder ätzend noch giftig, ist in 3 Th. siedendem und nahe 26 Th. Wasser von 15° löslich. Die Lösung färbt Lackmustinctur weinroth, Curcumapapier braunroth. Die letztere Reaction wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht verhindert und tritt beim Trocknen des Papiers besonders hervor. Wird es nun in sehr verdünnte Kalilauge getaucht, so geht die braunrothe Farbe in blau über (vgl. Wiggers's Jahresber. 1866 p. 39, ebenso Wittstein's Vierteljahresschr. XVI p. 260). Durch Baryt- und durch Silbersalzlösung wird die Lösung der Borsäure, wenn sonst rein, nicht getrübt, ebenso auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, weder vor noch nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Erwärmen des Gemisches. Die Borsäure ist auch in Weingeist löslich, welcher dann angezündet grün brennt, was für die Borsäure besonders charakteristisch ist. Beim Verdunsten der Lösung der Borsäure in Wasser verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine namhafte Menge von der Säure, daher auch die frühere Benennung *Sal volatilis narcoticus*, weil man daran narkotische Eigenschaften erkannt zu haben glaubte. Aehnlich verhält es sich mit der spirituösen Lösung. Die wasserleere Säure ist sehr feuerbeständig, wird durch Glühen mit Kohle nicht reducirt, vielmehr wird aus Kohlensäuresalzen beim Glühen mit Bor Kohlenstoff abgeschieden.

Borsäuresalze.

Mit den basischen Oxyden verbindet sich die Borsäure in verschiedenen Sättigungsverhältnissen. Diejenigen Salze werden gewöhnlich als normale (neutrale) bezeichnet, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Base ausmacht. Der sogenannte Borax, das bekannteste borsaure Salz, dessen Zusammensetzung mit Einschluss des Krystallwassers der Formel $NaO2BO^3 + 10HO$ entspricht, gilt daher als saures Salz, obwohl es in der Wirklichkeit alkalisch reagirt. In Wasser sind nur diejenigen Borsäuresalze leicht und ohne Zersetzung löslich, welche ein eigentliches Alkali als Grundlage enthalten. Es ist übrigens sehr leicht, in jedwedem Borsäuresalze die Borsäure zu erkennen: man hat nur nöthig, die zerriebene Probe auf einem Platinbleche oder in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure anzurühren, darauf Weingeist hinzuzufügen und diesen anzuzünden — bei Anwesenheit von Borsäure erscheint die Flamme schön grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen.

Kupfersalze, besonders in Weingeist lösliche, verhalten sich, was die Färbung der Weingeistflamme anlangt, der Borsäure einigermaassen ähnlich; sie sind aber anderweitig leicht zu erkennen und nöthigenfalls auch zu beseitigen. Ausserdem darf auch nicht unerwähnt gelassen werden, dass, wenn Chloralkalimetalle zunächst mit Schwefelsäure angerührt, darauf Weingeist zugefügt und derselbe entzündet wird, sich hierbei leicht Chloräthyl bilden kann, welches ebenfalls mit grüner Flamme brennt, doch ist hier die Farbe deutlich in das Blaue nüancirt.

Fluorbor.

Wird 1 Theil wasserfreie Borsäure mit 2 Theilen Flussspath (Fluorcalcium) gemengt, die Mischung in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits 12 Theile concentrirte Schwefelsäure befinden, eingetragen und das Ganze erwärmt, so entwickelt sich ein farbloses Gas von erstickendem sauren Geruche, welches Fluorbor, $BF^3$, ist. Es wird von Wasser mit grosser Vehemenz und sehr reichlich (nahehin das 800fache dem Volum nach) absorbirt. Die concentrirteste Lösung hat ein spec. Gewicht = 1,77, raucht stark an der Luft, wirkt höchst ätzend und giebt beim Erhitzen einen Theil des Fluorbors ab, bis das spec. Gewicht auf 1,58 herabgesunken ist, worauf die Flüssigkeit unverändert sich verflüchtigt. Diese letztere Flüssigkeit kann auch als Lösung einer besonderen Doppelsäure betrachtet werden, nämlich als $3HF,BO^3$ (fluorwasserstoffsaure Borsäure). Wird die concentrirte wässerige Lösung des Fluorbors mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich in der That Borsäure aus und die Flüssigkeit enthält nun Fluorbor-Fluorwasserstoff = $HF,BF^3$, gewöhnlich Bor-Fluorwasserstoffsäure genannt, deren Entstehung durch nachstehende Gleichung sich veranschaulichen lässt:



$$4BF^3 + 4HO = HO,BO^3 + 3(HF,BF^3).$$

Die wässerige Lösung der Bor-Fluorwasserstoffsäure ist farblos, schmekt sauer, greift in der Kälte das Glas nicht an, zerfällt aber beim Verdampfen in Fluorbor und Fluorwasserstoff, und das Glas wird angegriffen. Mit Sauerstoffbasen zusammengebracht liefert sie Wasser und Fluorborsäure-Salze, z. B. $KO + HF.BF^3 = HO + KF.BF^3$. Das fluorborsaure Fluorkalium ist unlöslich in Wasser, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, entsteht daher unter allen Umständen beim Zusammenbringen von Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einem Kaliumsalze und scheidet sich in Gestalt eines weissen gallertartigen Niederschlages ab. Die entsprechende Natriumverbindung ist löslich (Unterschied von der Kiesel-Fluorwasserstoffsäure). Die fluorborsauren Fluormetalle werden durch hydratische und durch kohlensaure Alkalien auch bei Anwendung von Wärme nicht zersetzt (Unterschied von fluorkieselsauren Fluormetallen), wohl aber beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Reaction der Fluorwasserstoffsäure (Aetzung des Glases) und der Borsäure (Grünfärbung der Weingeistflamme) hervortreten.

## 11. Kiesel.



Si = 21*)

Silicium.

§ 100. Kiesel oder Silicium ist die Grundlage der im Mineralreiche so ausserordentlich häufigen Kieselsäure, früher Kieselerde genannt, wovon der gemeine Kieselstein (*Silex*) eine Art ist, daher der Name. Es wurde 1823 von Ber-

zelius aus dem Fluorkieselkalium mittelst Kaliums zuerst isolirt dargestellt; in neuester Zeit ist es von Sainte-Claire Deville und ebenso auch von Wöhler krystallisirt gewonnen worden, und zwar von ersterem durch Hinüberleiten von mit Chlorsiliciumdämpfen beladenem Wasserstoffgase über rothglühendes Aluminium, von Letzterem durch Schmelzen von Fluorkieselnatrium mit Aluminium und successive Behandlung des hierbei gebildeten Regulus aus Kieselalumium mit darin eingeschlossenem krystallinischen Silicium mit Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure. Aus Kieselsäure selbst kann weder durch Kohle, noch durch Natrium oder Alumium Kiesel abgeschieden werden. — Das von Berzelius gewonnene Silicium war ein amorphes dunkelbraunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Kieselsäure verbrennt. Die Verbrennung ist jedoch nicht vollständig, weil die entstandene Kieselsäure das unverbrannte Silicium einhüllt und gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die erzeugte Kieselsäure kann mittelst wässeriger Fluorwasserstoffsäure hinweggenommen werden. Das nun zurückbleibende unverbrannte Silicium ist aber durch die hohe Temperatur, der es eine Zeitlang ausgesetzt gewesen, in seinen Eigenschaften wesentlich modificirt. Es kann durch Erhitzen an der Luft oder in reinem Sauerstoffgase nicht mehr oxydirt werden. Es widersteht wie das ungeglühete der Einwirkung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und des Königswassers, ebenso aber auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure und concentrirter alkalischer Lösungen, welche das ungeglühete Silicium unter Wasserstoffgasentwickelung so leicht als Kieselsäure aufnehmen. Es wird auf nassem Wege nur von einem Gemenge aus Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgenommen. Das krystallinische Silicium erscheint dem natürlichen und dem Hochofengraphit sehr ähnlich, giebt zerrieben ein dunkelbraunes Pulver, ritzt Glas, besitzt ein spec. Gewicht = 2,490, ist ein Halbleiter der Elektricität, in sehr hoher Temperatur schmelzbar und kann, wie das geglühete amorphe Silicium in einem Strome von Sauerstoffgas bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern. In einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium, welches mit Wasser in Berührung eine durchsichtige Gallerte von Kieselsäure und Chlorwasserstoff bildet. — Mit Sauerstoff giebt Silicium zwei, möglicherweise auch drei Verbindungen, Siliciumoxydul = SiO, Siliciumoxyd = $Si^2O^3$ und Siliciumsäure oder Kieselsäure = $SiO^3$. — In Stickgas bis zum stärksten Weissglühen erhitzt, verwandelt es sich in Stickstoffkiesel, das beim Erhitzen in der Luft unveränderlich ist, in Wasserdampf geglüht aber in Kieselsäure und Ammoniak sich umsetzt.

*) Oder auch, mit Zugrundlegung des neueren Atomwerthes für Sauerstoff (16), 28, in welchem Falle der Kieselsäure die Formel $SiO^2$ (28 + 32 = 60), dem kieselsauren Kali die Formel $K^2OSiO^2$, u. s. w. zukommen würde, entsprechend der Kohlensäure und den Kohlensäuresalzen.

Vorkommen der Kieselsäure.

§ 101. Die Kieselsäure, bei weitem der vorherrschendste Bestandtheil der Erdrinde, findet sich sehr rein vor als Bergkrystall und Quarz, fast rein als Feuerstein, Chalcedon, Kieselstein, Hornstein, Jaspis, Achat, Opal, Kieselsand, macht auch in letzterer Form den der Menge nach wesentlichsten Gemengtheil des bebauten Erdbodens aus. In dieser verschiedenen Form ist die Kieselsäure durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und allen Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen (vgl. S. 101), und durch ihre Löslichkeit in feurigflüssigen kohlensauren Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure besonders charakterisirt. Nicht minder häufig kommt die Kieselsäure in Verbindung mit Basen, also im Zustande von Kieselsäuresalzen (Silicate) vor. Der Feldspath, ein wesentlicher Gemengtheil der Feldspathgesteine (Granit, Gneis, Glimmerschiefer u. s. w.), ist ein solches Salz (vgl. Kalium) und ebenso der aus dessen Zersetzung hervorgegangene Thon und die Porcellanerde.

Natürliche Kieselsäuresalze.

Die natürlichen kieselsauren Salze sind ebenfalls in Wasser unlöslich, von Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure, werden aber manche, so z. B. die Zeolithe, leicht zersetzt und hierbei die Kieselsäure gewöhnlich in Form einer Gallerte abgeschieden. Die zur Gattung Feldspath gehörenden Silicate werden auch von Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, nur sehr schwierig angegriffen und zersetzt. Bei hinreichender Reinheit des Minerals und lange Zeit fortgesetzter Einwirkung der Säure geht aber auch hier die Zersetzung vor sich. Sogar durch das kohlensäurehaltige Wasser, wovon der Boden durchdrungen ist, erleiden diese Silicate eine allmälige Zerlegung; das Wasser nimmt Alkali als kohlensaures Al-

kali auf, gleichzeitig aber auch Kieselsäure. Diese Eigenthümlichkeit der Kieselsäure, in Wasser gelöst zu bleiben, wenn sie durch eine ausserordentlich stark verdünnte Säure aus einem ihrer Salze abgeschieden wird, ist für die organische Welt von grosser Wichtigkeit, denn es wird hierdurch das Wasser befähigt, den Organismen, für welche die Kieselsäure ein unentbehrliches Erforderniss ist, dieselbe zuzuführen, und zwar niemals in einem in entgegengesetzter Art nachtheilig wirkender Uebermasase. Andererseits ist sie durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, sobald sie sich einmal in selbständiger fester Form gestaltet hat, vor allen anderen Mineralstoffen geeignet, als Verdünnungsmittel der nährenden Bodenbestandtheile zu dienen, und verhält sich in dieser Beziehung wie der atmosphärische Stickstoff dem Sauerstoff gegenüber. Unter den Pflanzen sind es besonders die Gramineen, Equisetaceen und rohrartigen Palmen, welche der Kieselsäure in grosser Menge bedürfen. Die Panzer vieler Infusorien (besonders Bacillarien), deren Ueberreste in manchen Gegenden in sehr mächtigen Lagern sich vorfinden und mit dem Namen Kieselguhr bezeichnet werden, bestehen fast ganz aus Kieselsäure. Die Federn und Haare der Thiere hinterlassen beim Verbrennen eine an Kieselsäure reiche Asche.

Unter welchen Verhältnissen die Kieselsäure löslich ist.

Kieselsaure Alkalien.

Von kieselsauren Salzen sind nur diejenigen, welche Kali und Natron oder auch beide zugleich als Basis enthalten, in Wasser löslich. Die sogenannte Kieselfeuchtigkeit (*Liquor silicum*), welche als Reagens, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen, benutzt wird, ist zweidrittel-kieselsaures Kali, d. h. kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte vom Sauerstoff der Basis beträgt, folglich = $3KO2SiO^3$. Es ist nicht krystallisirbar, wohl aber das entsprechende kieselsaure Natron, welches in neuerer Zeit unter dem Namen *Natrum silicicum crystallisatum* als Arzneimittel in Anwendung gekommen ist und auf die Weise dargestellt wird, dass man in einem Silbertiegel 4 Th. Natronhydrat schmilzt und darauf allmälig 3 Th. höchst fein zertheilte Kieselsäure (es kann sehr fein gepulverterter reiner Quarz sein) einträgt. Man lässt erkalten, nimmt dann die aufgequollene weisse Masse mit Wasser auf, filtrirt, dampft ab und stellt die concentrirte Lösung zum Krystallisiren bei Seite. Bei Anwendung von amorpher Kieselsäure (z. B. aus aufgelöstem Wasserglase durch Salzsäure gefällte Kieselsäure, bei der Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Nebenproduct gewonnene Kieselsäure, mit Salzsäure ausgekochter Kieselsinter oder Kieseltuff, Absatz kieselsäurereicher Mineralwässer, und Kieselguhr vgl. o.) kann man auch auf nassem Wege, d. h. mit Anwendung von Aetznatronlauge (17 Natronlauge von 1,34 spec. Gew. auf 3 Kieselsäure) operiren. Das kieselsaure Natron ($3NaO2SiO^3$) krystallisirt bald mit 18, bald mit 27 Aeq. Wasser. Es muss in mit paraffingetränkten Korkstöpseln gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es durch Aufnahme von Kohlensäure zersetzt wird. — Das in neuerer Zeit in so vielfacher Beziehung so wichtig gewordene sogenannte Wasserglas, welches N. Fuchs bereits 1818 bereiten lehrte, ist eine kieselsäurereichere Verbindung, welche durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver und kohlensaurem Kali (Kaliwasserglas) oder kohlensaurem Natron (Natronwasserglas) gewonnen wird, und deren Zusammensetzung sehr nahe den Verhältnissen $2KO5SiO^3$ und $2NaO5SiO^3$ entspricht. Letztere Verbindung wird in wässerig-flüssiger Form (spec. Gew. = 1,4) in der Chirurgie als Verbandmittel benutzt, ist daher auch in Ph. Austr. unter dem Namen *Natrum silicicum* (der Beisatz *solutum* fehlt) aufgenommen. Behufs solcher Verwendung darf die Flüssigkeit kein freies Natron enthalten, was daran zu erkennen, dass sie mit Weingeist von 90% bis zu ¼ ihres Gewichts gemischt einen Niederschlag giebt. Ist dies nun nicht der Fall, so muss ein derartiges fehlerhaftes Präparat durch Kochen mit frisch gefällter Kieselsäure verbessert werden. — Auch dann, wenn das Verhältniss der Kieselsäure noch mehr vergrössert wird, ist das gewonnene Glas unfähig, der auflösenden Einwirkung des Wassers zu widerstehen. Dies kann nur durch Mitanwendung einer anderweiten Base (bei gewöhnlichem Glase Kalk, bei Krystallglas Bleioxyd) erreicht werden. Nachstehende Formeln drücken annähernd die qualitative und quantitative Zusammensetzung der üblichen Glassorten aus:

Die verschiedenen Glassorten.

Kaliglas: $KO, CaO + 3$ bis $4 SiO^3$.
Natronglas: $NaO. CaO + 3$ bis $4 SiO^3$.
Weisses Glas: $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} O. CaO\, 4 SiO^3$.
Spiegelglas: $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} O. CaO\, 3 SiO^3$.
Krystallglas: $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} O. PbO\, 3 SiO^3$.
Grünes Glas: $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} O. \left.\begin{matrix}Ca\\Fe\end{matrix}\right\} O. 4 SiO^3$.

Kieselsäurelösung.

Leitet man durch eine verdünnte Lösung von Wasserglas einen Strom Kohlensäuregases, so entsteht kohlensaures Kali, die Kieselsäure wird abgeschieden und das Ganze hierdurch zu einer steifen Kieselsäuregallerte, welche durch successives Auswaschen mit destillirtem, salzsäurehaltigem und abermals destillirtem Wasser ziemlich rein erhalten werden kann. Wird diese gereinigte gelatinöse Kieselsäure in verschlossenen Gefässen längere Zeit in einem Wasserbade erwärmt, so wird sie zu einer klaren Kieselsäurelösung verflüssigt, welche $2\frac{1}{2}$ % und wohl auch darüber Kieselsäure gelöst enthält. Die Flüssigkeit erscheint allerdings opalisirend, setzt aber doch auch nach der längsten Zeit nichts ab. In warmer Luft trocknet die Kieselgallerte allmälig vollständig zu einem äusserst feinen weissen Pulver aus, welches aber nun nicht im mindesten mehr vom Wasser gelöst wird, ebenso auch nicht von Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen; von wässerigen Kali- und Natronlösungen wird sie dagegen leicht aufgenommen. Durch letzteres Verhalten ist die amorphe Kieselsäure wesentlich von der krystallinischen unterschieden, welche von wässeriger Kali- und Natronlauge nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Die krystallinische Kieselsäure kommt im Mineralreiche farblos (Bergkrystall, Quarz) oder auch zufällig gefärbt (Amethyst, Rosenquarz, Rauchtopas) vor und ist, ausser durch die bereits erwähnte geringe Löslichkeit in wässerigen Alkalien, auch durch ein höheres spec. Gewicht (= 2,6) ausgezeichnet. Durch Schmelzen im Sauerstoffgasgebläse wird sie unter Verminderung des spec. Gew. (bis auf 2,2) in den amorphen Zustand übergeführt. Die amorphe Kieselsäure findet sich auch im Mineralreiche als Opal mit wechselndem kleinen Wassergehalte vor, das spec. Gew. übersteigt nicht 2,3; der oben erwähnte Kieselsinter oder Kieseltuff, ebenso die Infusorienerde oder Kieselguhr gehören ebenfalls dahin. Die Chalcedone (Carneol, Chrysopras), Achate, Feuersteine und Hornsteine dagegen sind innige Gemenge aus Opal und Quarz.

Krystallinische und amorphe Kieselsäure.

Silicium und Chlor.

Das oben erwähnte Chlorsilicium ist der Kieselsäure entsprechend zusammengesetzt, also Siliciumchlorid = $SiCl^3$. Es kann auch gewonnen werden durch Erhitzen eines innigen Gemenges von auf nassem Wege durch Zersetzung von Wasserglas gewonnener Kieselsäure und höchst fein zertheilter Kohle (gebranntem Russ) in einem Strome trockenen Chlorgases. Es ist eine sehr bewegliche wasserhelle Flüssigkeit, welche schon bei + 59° siedet und ein spec. Gewicht = 1,523 besitzt. Sie raucht an der Luft, zerlegt sich mit Wasser in gelatinöse Kieselsäure und Chlorwasserstoff, und liefert bei Einwirkung von Ammoniak Chlorammonium und Stickstoffsilicium, welches mit kohlensaurem Kali geschmolzen kieselsaures und cyansaures Kali giebt. Ausserdem ist noch eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit einer chlorärmeren Chlorsiliciumverbindung bekannt, Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff = $Si^2Cl^3 2HCl$, welche entsteht, wenn ungeglühetes amorphes Silicium noch nicht bis zum sichtbaren Glühen in einem Strome von getrocknetem Chlorwasserstoffgase erhitzt wird, wobei gleichzeitig freier Wasserstoff auftritt. Die Verbindung ist eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,5 spec. Gew., siedet bei 42° und liefert einen leicht entzündlichen Dampf, welcher, mit Sauerstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, mit grosser Heftigkeit explodirt unter Bildung von Kieselsäure, Siliciumchlorid und Ausscheidung von Chlorwasserstoff. Mit Wasser zusammengebracht entsteht augenblicklich unter wechselseitiger Zerlegung Chlorwasserstoff und Siliciumoxyd = $Si^2O^3$, welches in Gestalt eines amorphen, voluminösen, schneeweissen Hydrats auftritt. Dieses Siliciumoxyd ist gleichzeitig mit noch mehreren andern nicht minder merkwürdigen Siliciumverbindungen, darunter ein selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas ($SiH^3$), von Wöhler entdeckt worden.

## 12. Wasserstoff.

H = 1.

Vom Wasserstoff, *Hydrogenium*, ist im ersten Theile § 45 u. ff. das in allgemeiner Beziehung Wissenswürdigste ausführlich mitgetheilt. Ueber Wasserstoffhyperoxyd vgl. S. 99.

## 13. Kohlenstoff.

C = 6 oder 12.

(*Carbonium.*)

Kohle.

§ 102. Man bezeichnet mit dem Namen Kohle im Allgemeinen den schwarzen Körper, welchen die meisten nicht flüchtigen organischen Substanzen beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft zurücklassen. Dass aber dieser Körper im Wesentlichen non einem nicht weiter zerlegbaren Elemente ausgemacht werde, dessen auszeichnende Eigenthümlichkeit darin bestehe, in Verbindung mit Sauerstoff die Luft, welche man bis dahin fixe Luft oder auch Luftsäure genannt hatte, zu liefern, wurde zuerst 1774 von Lavoisier auf dem Wege des Experimentes unzweifelhaft nachgewiesen und von ihm für diesen Körper der vom lateinischen Worte *Carbo*, Kohle, abgeleitete Name Carbone, von Hermbstädt durch Kohlenstoff wiedergegeben, im chemischen Systeme aufgenommen.

Vorkommen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist ein nie fehlender Bestandtheil alles Organischen, auch gehört derselbe zu den wenigen Grundstoffen, welche in der Natur auch frei, d. h. ausser Verbindung mit anderen Körpern, angetroffen werden, und zwar in zwei von einander durchaus abweichenden Formen, nämlich 1) farblos, durchsichtig und in Formen des regulären Systems krystallisirt (Diamant); die Krystalle haben gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten, ein spec. Gew. = 3,5, besitzen eine ausserordentliche Härte, sind Nichtleiter der Elektricität, jedoch nicht immer farblos; 2) schwarz, undurchsichtig und in rhomboëdrischen Tafeln krystallisirt (Graphit), sehr weich, in Sauerstoffgas doch schwieriger brennbar als Diamant (vgl. § 103). — Die sogenannte Steinkohle ist nicht reine Kohle, sondern ein mehr oder weniger vorgeschrittenes Entmischungsproduct einer durch neptunische und plutonische Umwälzungen untergegangenen marinen Vegetation, und enthält Kohlenstoff allerdings als vorwaltenden Bestandtheil, aber ausserdem noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und mancherlei eingemengte mineralische Theile. Die Holzkohle ist fast reiner Kohlenstoff, und wird, wie bekannt, in grosser Menge künstlich bereitet behufs der Verwendung als Feuerungsmaterial, desoxydirendes und reinigendes Mittel und zur Fabrikation des Schiesspulvers. Die Wirksamkeit der Holzkohle in letzteren Fällen wird ganz besonders durch ihre ausserordentliche Porosität und grosse Lockerheit bedingt. Die Steinkohlenkohle (Coaks) und Torfkohle dient nur als Feuermaterial und im Hochofenprocess mittelbar auch als desoxydirendes Mittel.

Wesentliches Kennzeichen des Kohlenstoffs.

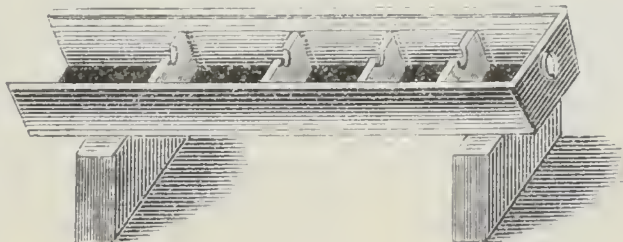
Das auszeichnendste Kennzeichen des Kohlenstoffes ist, wie schon erwähnt, die Production von Kohlensäure beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Sauerstoffgas oder sauerstoffgashaltiger Luft. Bei der Verbrennung in offener Luft kann die Production von Kohlensäure nicht wohl unmittelbar wahrgenommen, noch weniger der Quantität nach bestimmt werden. Beides geschicht aber leicht,

wenn die Verbrennung innerhalb eines begrenzten Raumes mittelst gebundenen Sauerstoffs bewerkstelligt wird und die Verbrennungsproducte gesammelt werden. Zu diesem Behufe wird eine bestimmte Menge (etwa 0,5 Grmm.) von der organischen Substanz innig mit viel Kupferoxyd (Sauerstoffkupfer) gemengt, das Gemeng in ein Verbrennungsrohr (Fig. 70) geschüttet und in einem passenden Verbrennungsofen (Fig. 71) glühend gemacht. Die verbrennlichen Bestandtheile, und somit auch der Kohlenstoff der organischen Substanz verbrennen hierbei auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds, das dadurch zu Metall reducirt wird, und die Kohlensäure entweicht gasförmig durch das offene Ende des Rohres, welches in passender Weise mit einer Vorrichtung verbunden ist, worin entweder das Kohlensäuregas, behufs der näheren Prüfung seiner Eigenthümlichkeiten als solches, gesammelt (Fig. 72) oder mittelst einer dasselbe

Fig. 70.

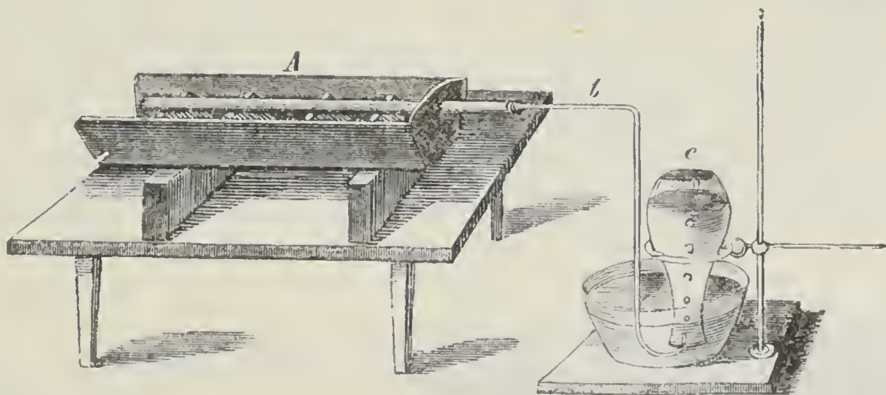


Fig. 71.



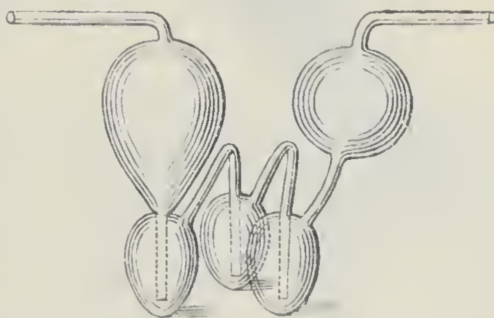
Verbrennung organischer Substanzen behufs der Nachweisung des Kohlenstoffs und

Fig. 72.




absorbirenden alkalischen Flüssigkeit (Kalk- oder Barytwasser) fixirt (Fig. 73) und durch die eintretende Trübung unmittelbar wahrnehmbar gemacht werden kann. Die Kohlensäure ($CO^2$) enthält in 100 Gewth. 27,27 Gewth. Kohlenstoff, folglich $\frac{100}{27,27} = 3,667$, d. h. jedwede Quantität Kohlensäure durch 3,667 dividirt, giebt als Quotient die entsprechende Menge Kohlenstoff.

Fig. 73.



Die kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen enthalten mit sehr wenigen Ausnahmen gleichzeitig auch Wasserstoff; in solchem Falle wird die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs zugleich mit der des Wasserstoffs ausgeführt, und zwar folgendermaassen:

des Wasserstoffs.

Die Verbrennungsröhre (Fig. 74), 18 bis 24 Zoll lang, 4 bis 5 Linien weit und 1 Linie dick im Glase*), wird wohl gereinigt und getrocknet, darauf bis *a* mit reinem Kupferoxyd, dann von *a* bis *b* mit der Mischung aus der zu verbrennenden Substanz und Kupferoxyd gefüllt. Um diese Mischung zu bereiten, wird die organische Substanz vorher fein gepulvert

Fig. 74.




*) Ist das Glas nicht sehr strengflüssiger Art, so kann die Röhre bei starker Erhitzung leicht biegen und zusammenschmelzen. Dies kann man verhindern, wenn man sie mit einem bandförmigen Streifen dünnen Kupferblechs umwickelt, dessen beide Enden mit etwas Eisendraht zusammen gehalten werden (Fig. 75).

und in einem zweckmässigen Austrocknungsapparat (vgl S. 42) vollständig entwässert; dann werden 0,3 bis 0,6 Grm., je nach deren Reichthum an Kohlenstoff und Wasserstoff, davon abgewogen und in einem lauwarmen Porcellanmörser mit der zur Ausfüllung des angegebenen Raumes nöthigen Menge des ebenfalls gut ausgetrockneten, noch warmen Kupferoxyds gemengt. Nachdem diese Mischung eingetragen, wird der Mischungsmörser noch mit etwas von demselben Kupferoxyd abgespült, mit diesem der Raum von *b* bis *c* gefüllt, darüber noch bis zu etwa 1 Zoll von der Mündung reines Kupferoxyd geschüttet, und endlich ein loser Stöpsel von ausgeglühtem Asbest eingeschoben. Man legt hierauf die Röhre horizontal, klopft damit etwas auf, damit sich oberhalb der Füllung ein leerer Kanal bilde, legt sie in den Verbrennungsofen, so dass sie um etwa ½ Zoll aus dem Ofen herausragt, und verbindet das herrausragende Ende mittelst eines durchbohrten, gut schliessenden trockenen Korks mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Rohre (Fig. 76). Dieses letztere wurde aber vorher von *a* bis *b* mit Stückchen von Chlorcalcium, einem höchst hygroskopischen Körper, gefüllt, darauf, nachdem etwas Baumwolle vorgelegt, bei *c* mit einem Kork, durch welchen die enge Glasröhre *g* geht, verschlossen, der Kork mit Siegellack überzogen und das Ganze endlich genau gewogen. Nachdem die also beschickte Chlorcalciumröhre an das Verbrennungsrohr angepasst worden, wird sie durch die enge Glasröhre *g* mittelst eines Rohres aus geschwefeltem Kautschuck mit dem die Kalilauge enthaltenden Apparat, dessen Gewicht vorher ebenfalls genau bestimmt ist, luftdicht verbunden, so dass das Ganze nun die durch Fig. 77 dargestellte Gestalt

Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

Fig. 75.

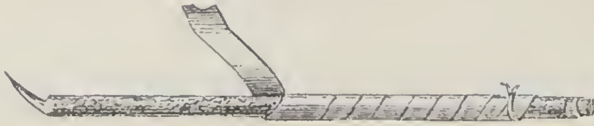


Fig. 76.

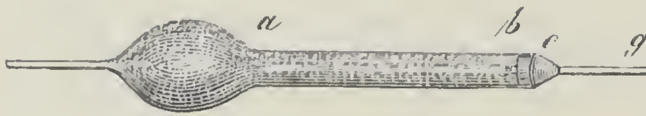
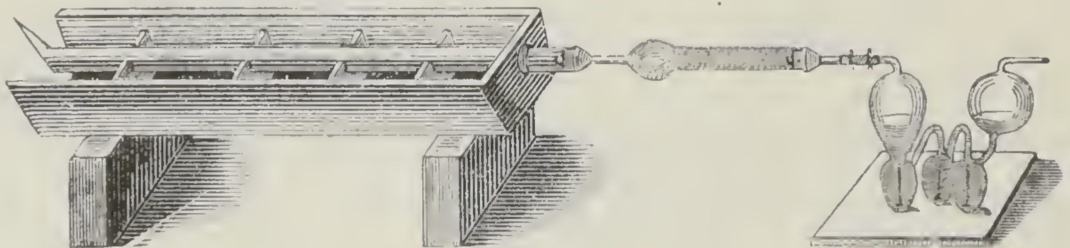



Fig. 77.

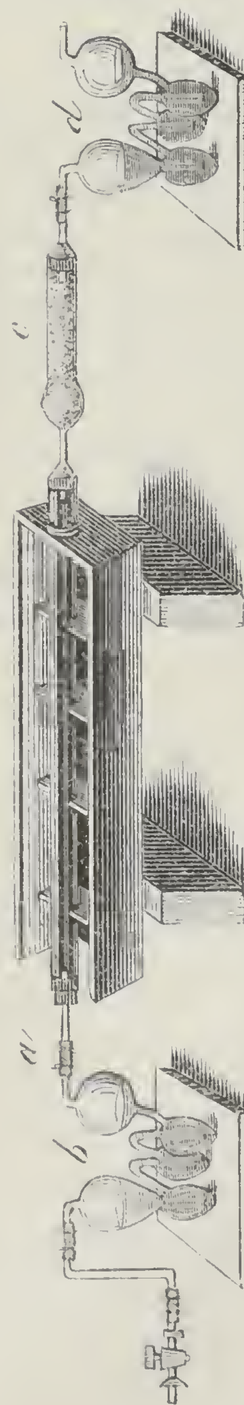


darbietet. Ehe man jedoch die Verbrennung beginnt, prüft man zunächst, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen. Man nähert zu diesem Behufe vorsichtig eine glühende Kohle der leeren Kugel des Chlorcalciumrohres, wodurch einige Blasen Luft aus dem Apparate durch die Kalilösung hindurch ausgetrieben werden und diese nach dem Erkalten in der grösseren, der Chlorcalciumröhre zugewendeten Kugel einen höheren Stand einnimmt, als in der kleineren. Bleibt dieser höhere Stand der Lösung in der grösseren Kugel längere Zeit derselbe, so halten alle Fugen dicht und man kann zur Verbrennung schreiten.

Zuerst wird der vordere Theil der Verbrennungsröhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen gebracht, indem man diesen Theil allmälig mit glühenden Kohlen umgiebt und endlich ganz damit bedeckt. Damit aber hierbei der Theil der Röhre, welcher das Gemenge enthält, nicht zu schnell schon durch die strahlende Wärme der glühenden Kohlen erhitzt werde, schützt man ihn durch einen kleinen Schirm von Eisenblech, der so beschaffen ist, dass man ihn längs der Röhre hin- und herbewegen kann. Darauf erhitzt man den entgegengesetzten Theil der Verbrennungsröhre zunächst der aufgebogenen Spitze, wo auch reines Kupferoxyd liegt, und schützt ebenfalls das daneben liegende Gemenge durch einen zweiten Schirm. Sobald auch dieser Theil der Röhre glüht, rückt man den bei *c* befindlichen vorderen Schirm um etwas nach hinten, legt glühende Kohlen auf und fährt in dieser Weise langsam fort, bis beide Schirme hinweggenommen sind und die

Röhre in ihrer ganzen Länge glüht. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser sammelt sich zum grösseren Theile in der Kugel, und nur wenig wird in das Chlorcalium übergeführt, von diesem aber vollständig zurückgehalten, während das Kohlensäuregas unvermindert durch und in den Kaliapparat strömt und von der Lauge absorbirt wird. Wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man nimmt die Kohlen zum grösseren Theil hinweg, kneipt die feine Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Kornzange ab und saugt durch das freie Ende des Kaliapparates, worin man zuvor einen durchbohrten Pfropfen angesetzt hat, sehr langsam Luft ein, um mit dieser alle in der Verbrennungsröhre zurückgebliebene Kohlensäure in den Kaliapparat überzuführen. Endlich nimmt man das Ganze auseinander und wiegt den Kalibehälter und die Chlorcaliumröhre von Neuem genau. Die Gewichtszunahme beider ergiebt die Mengen der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers, aus welchen leicht die entsprechenden Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff sich berechnen lassen.

Fig. 78.



Verbrennung organischer Substanzen behufs der Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

Es giebt einige organische Substanzen, welche durch Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrannt werden können, theils weil sie sich mit letzterem nicht hinreichend innig vermengen lassen, theils weil sie beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die dann nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in Berührung sich befindet. Solche schwer verbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mittelst geschmolzenen und wieder fein gepulverten chromsauren Bleioxyds ($PbO\,CrO^3$), welches bei gleichem Volum viel mehr Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, ausserdem schmilzt und in starker Glühhitze Sauerstoffgas entwickelt, wodurch alle etwa abgeschiedene Kohle völlig verbrennt. Den gleichen Zweck kann man übrigens mit Umgehung des chromsauren Bleioxyds, dessen Gebrauch Uebelstände anderer Art einschliesst, auch mittelst Kupferoxyds erreichen, wenn man gleichzeitig Sauerstoffgas anwendet, welches man aus einem Gasbehälter durch die an beiden Enden offene Verbrennungsröhre strömen lässt, in der sich die Mischung aus der organischen Substanz und dem Kupferoxyd und das freie Kupferoxyd befindet. In die Verbrennungsröhre bringt man zuerst einen losen Pfropfen von durchgeglühtem Asbest ein, schüttet auf diesen zuerst reines Kupferoxyd und verfährt damit weiter, wie im Vorhergehenden angegeben. Man legt die Röhre hierauf in den Verbrennungsofen und verbindet das vordere Ende, wie Fig. 78 es darstellt, zunächst mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre *c*, dann mit einem gewogenen Kaliapparat *d*. Das hintere Ende, durch welches das Sauerstoffgas einströmen soll, steht zunächst mittelst der engen Röhre *a* mit einem Kugelapparat, welcher concentrirte Schwefelsäure enthält, und dieser dann mit dem Gasbehälter in Verbindung. Die Schwefelsäure dient zur Austrocknung des aus letzterem ausströmenden Sauerstoffgases.

Nachdem alles in der angegebenen Weise zusammengesetzt worden, prüft man, wie oben angegeben, den Verschluss des Apparats, öffnet, wenn derselbe als gut sich erwiesen, behutsam den Hahn des Gasbehälters, so dass das Sauerstoffgas nur sehr langsam Blase für Blase aus demselben durch die Schwefelsäure herausströmt, und beginnt dann, die Verbrennungsröhre allmälig mit glühenden Kohlen zu umgeben, und zwar ganz in der oben beschriebenen Weise. So wie die Verbrennungsröhre durch und durch glüht, hört auch das Durchströmen von Gas durch den Kaliapparat auf, weil alles noch weiter zutretende Sauerstoffgas nun von dem reducirten Kupfer aufgenommen

wird, welches von Neuem in Kupferoxyd sich umwandelt. So wie diese Wiederoxydation vollendet ist, beginnt das Durchströmen von Gas von Neuem, und der Versuch ist vollendet. Man nimmt die Kohlen hinweg, öffnet die Verbindung zwischen dem Schwefelsäureapparat und der engen Röhre *a*, verschliesst dann den Gasbehälter und lässt erkalten. Nachdem dies geschehen, nimmt man die einzelnen Theile auseinander und wiegt die Chlorcalciumröhre und den Kalibehälter. Das regenerirte Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohre kann zu neuen Versuchen wieder angewandt werden.

§ 103. Pharmaceutische Zubereitungen. Man unterscheidet in pharmakologischer Beziehung je nach dem Ursprunge mineralische und organische Kohle, und von dieser letzteren zunächst wieder vegetabilische und animalische.

Vorkommen des Graphits und

Die mineralische Kohle oder Graphit, *Graphites* (fälschlicher Weise auch Wasserblei, *Plumbago*, genannt, vgl. § 370) findet sich im Mineralreiche vor in abgerundeten Massen und Afterkrystallen in Gängen des Urgebirges und Uebergangsgebirges, besonders im Granit, Gneis und Urkalk. Diese Massen, welche sehr weich und abfärbend sind, bestehen aus äusserst zarten Plättchen und lassen sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen. Bisweilen tritt der Graphit aber auch in grösseren Platten auf, welche sechsseitige Tafeln sind. In solcher Form findet sich Graphit zuweilen auch in Hochöfen vor. Der natürliche Graphit ist übrigens niemals vollkommen rein, sondern mehrentheils mehr oder weniger durch andere mineralische Substanzen verunreinigt, Eisenoxyd z. B. fehlt nie, daher man auch früher den Graphit für Kohlenstoffeisen (Eisencarburet) hielt. Sehr reiner Graphit, welcher auch die nöthige Härte besitzt, um Zeichnenstifte daraus schneiden zu können, ist der englische, in Cumberland bei Borrowdale vorkommend; doch enthält auch dieser zuweilen gegen 13—15 % fremde Gemengtheile (Talk- und Thonerde, Kieselsäure, Eisen-,

Reinigung desselben.

Mangan- und Kupferoxyd), welche demselben, nachdem er vorher fein gepulvert worden, durch successive Behandlung mit heisser Salzsäure, Wasser, Kalilauge und abermals Wasser entzogen werden können.

In Betreff noch einer andern von Cl. Winkler angegebenen Reinigungsweise des Graphits vgl. Chem. Centralbl. 1866. S. 846.

Reiner Graphit.

Reiner Graphit besitzt ein spec. Gewicht = 1,8 bis 2,09 und leitet die Elektricität, wird weder durch alkalische Flüssigkeiten, noch durch Mineralsäuren, noch durch Chlor irgendwie angegriffen. Der durch Salzsäure und Kalilauge gereinigte Graphit führt in den Pharmakopöen den Namen *Graphites depuratus*. Derselbe ist innerlich und äusserlich gegen Flechten und verwandte Uebel empfohlen worden; bei seiner gänzlichen Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und seinem gänzlichen Mangel an dem die organische Kohle auszeichnenden absorbirenden Vermögen dürfte jedoch seine Wirksamkeit sehr problematisch und solcher Graphit überhaupt wohl nur als ein Mittel, fettigen Körpern ähnlich, den Zutritt der Luft zu den krankhaften Theilen abzuschliessen, wirksam sein.

Es kommt übrigens auch verfälschter, theilweis aus Schwefelblei und Schwefelantimon bestehender Graphit im Handel vor, welcher leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohre und gegen Salzsäure erkannt werden kann.

Reiner Graphit giebt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre weder Geruch noch Dampf von sich, und auf der Kohle bildet sich nicht der geringste Beschlag, auch ist er sehr schwer verbrennlich.

Reine Salzsäure, mit reinem Graphit bis zum Sieden erhitzt, nimmt nichts daraus auf, was leicht daran zu erkennen, dass die nachträglich mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren ebenso farblos ist, wie zuvor, das Filtrat auch durch kohlensaures Natron keine Fällung erleidet und weder vor noch nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoff irgendwie gefärbt oder gefällt wird.

Die mit den Namen Anthrakokali und Lithanthrakokali (aus λίθος, Stein, und ἄνθραξ, Kohle, gebildet) simplex und sulfuratum bezeichneten und unter gleichen Namen in der russischen Pharmakopöe aufgenommenen Präparate wurden vor längerer Zeit von Dr. Polya in Pesth äusserlich gegen Flechtenübel empfohlen. Das erstere Mittel soll bereitet werden durch Eintragen von 5 Theilen höchst fein gepulverter schwärzester Steinkohle in 7 Theile feurigflüssiges Aetzkali, und weiteres Zerreiben der vom Feuer entfernten Masse, bis alles in ein gleichmässiges, trockenes Pulver verwandelt ist. Bei der Bereitung des zweiten Mittels wird ausserdem noch dem Steinkohlenpulver 1 Theil gereinigter Schwefel zugesetzt und im Uebrigen in gleicher Weise verfahren. Beide Präparate müssen in dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Vegetabilische Kohle, *Carbo vegetabilis*, nennt man gewöhnlich die, durch Verkohlen des von dikotyledonischen Bäumen abstammenden Holzes, gewonnene Kohle. Zum arzneilichen Gebrauche wird die Kohle leichter Holzarten, welche an Substanzen arm sind, die vor der Verkohlung eine Schmelzung erleiden (Harze, Stärke, Gerbestoff), wie z. B. Linden- und Buchenholz, benutzt. Diese Kohle ist fast reiner Kohlenstoff mit einem nur geringen Gehalt an Aschenbestandtheilen, welche auch durch Auskochen nussgrosser Stücke mit Wasser zum grössten Theil entfernt werden können. Die ausgekochte Kohle wird in einem bedeckten unglasirten irdenen Topfe allmälig bis zum beginnenden Glühen des Topfes erhitzt, darauf erkalten gelassen und auf geeignete Weise in feines Pulver verwandelt. Sie führt nun den Namen *Carbo praeparatus.* — Die Holzkohle ist ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektricität, viel leichter verbrennlich als Graphit, und besitzt auch in Folge ihrer ausserordentlichen porösen Oberfläche eine Eigenschaft, die diesem gänzlich abgeht, und worauf sich ganz besonders ihre arzneiliche und technische Anwendung gründet, nämlich die Eigenschaft, aus lufterfüllten Räumen Gasarten, Dämpfe und miasmatische Ausflüsse in sich zu condensiren, ebenso aus mit farbigen, fauligen und riechenden Stoffen beladenen Flüssigkeiten diese Stoffe in sich aufzunehmen und aus der Flüssigkeit zu entfernen, endlich die Fähigkeit, die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und aufzuhalten, wo sie bereits eingetreten ist.*) Nicht poröse, obwohl äusserst fein zertheilte Kohle, z. B. Russkohle, und ebenso grossporige glänzende Kohle, wie man sie durch Verkohlung schmelzbarer organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, erhält, besitzt diese Eigenschaft nicht.

Vegetabilische Kohle.

*) Diese Wirksamkeit beruht wesentlich auf der oxydirender Wirkung, welche der von der porösen Kohle absorbirte und verdichtete atmosphärische Sauerstoff ausübt (vgl. die nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche von Calvert in Dingler's polyt. Journ. B. 185. S. 293 u. ff.).

Russ (*Fuligo*) nennt man die schwarze mehr oder minder aus Kohlenstoff bestehende Substanz, die sich aus dem Rauche unvollkommen verbrennender kohlehaltiger Körper absetzt. Man unterscheidet Glanzruss (*Fuligo splendens*), welcher sich am untern Theile der Esse in Form von glänzenden schwarzbraunen Stücken anlegt, nichts anderes ist als Theer, welcher sich niedergeschlagen hat, durch Wärme ausgetrocknet ist und daher auch gewöhnlich nur unbedeutende Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffes (Kohle) enthält; ferner Flatterruss (*Fuligo levis*), d. h. der lodernde, in den vom Feuer entfernten Theilen des Rauchfangs sich an-

legende Russ, der mehr freien Kohlenstoff und weniger Brandharztheile enthält als der Glanzruss. — Kienruss (*Fuligo pinea*) ist ein durch absichtliche unvollkommene Verbrennung rauchender kohlenstoffreicher Körper, so des sogenannten Kienholzes, in eigens dazu construirtem Apparate erzeugtes Product, welches durch Ausglühen in Tiegeln die oben genannte Russkohle liefert, deren man sich in chemischen Laboratorien als Reductionsmittel auf feurigem Wege bedient.

Thierkohle.

Thierkohle, *Carbo animalis*, nennt man den schwarzen kohligen Körper, welcher beim Erhitzen nicht flüchtiger thierischer Materien bei Ausschluss der Luft zurückbleibt. Sie unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle zunächst durch einen bedeutenden Gehalt an Stickstoff, welcher um so grösser ist, je kürzere Zeit die Erhitzung gedauert hat. Wegen des grösseren Reichthums der thierischen Körpertheile an mineralischen Substanzen ist auch die Thierkohle reicher daran als die Pflanzenkohle, und zwar in verschiedenem Grade je nach der Art der zur Verkohlung benutzten Theile. Am reichsten daran ist die Knochenkohle, deren Gehalt an verbrennlichen Theilen höchstens 15%, mehrentheils weit weniger beträgt. Durch successive Behandlung mit Wasser, Salzsäure und wieder Wasser lassen sich diese anorganischen Gemengtheile entfernen. Die Thierkohle, welche aus nicht schmelzbaren thierischen Materien gewonnen worden, besitzt ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen für aufgelöste Stoffe, übertrifft in dieser Beziehung die Pflanzenkohle um Vieles; daher auch die grossartige Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation. Auch in den pharmaceutischen Laboratorien wird die Thierkohle in manchen Fällen als Entfärbungsmittel benutzt; sie muss jedoch, um solchen Zwecken ohne anderweitigen Nachtheil zu entsprechen, einer successiven Behandlung mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure und abermals Wasser unterworfen werden. Durch Wasser werden die darin löslichen salzigen Einmengungen, durch verdünnte Salzsäure der kohlensaure Kalk und das Schwefelcalcium, und durch abermalige Behandlung mit Wasser die zurückgebliebene Salzsäure entfernt. Bei Anwendung der Thierkohle, besonders der phosphorsauren Kalk haltigen, als entfärbendes Mittel darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass das absorbirende Vermögen derselben sehr häufig auch auf Substanzen sich erstreckt, deren Entfernung nicht beabsichtigt wird, so z. B. auf organische Basen, daher auch bei gerichtlich chemischer Aufsuchung dieser letzteren solche Thierkohle zur Entfärbung nicht benutzt werden darf. — Eine sehr reine und als Entfärbungsmittel sehr wirksame Thierkohle (*Carbo animalis purus Ph. suecicae*) wird gewonnen, wenn 5 Th. frisches Ochsenblut und 1 Th. gereinigtes kohlensaures Kali in einem eisernen Kessel bis zur Trockene abgedampft, der trockene Rückstand sodann in einem eisernen Topfe, welchen man mit einem Deckel verschliesst, in dessen Mitte eine kleine Oeffnung sich befindet, allmälig bis zum starken Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten werden, bis weder Rauch noch Flamme an der kleinen Oeffnung des Deckels bemerkbar sind. Die Fugen zwischen Topf und Deckel werden mit Lehm verschmiert. Die rückständige kohlige Masse wird, sobald sie erkaltet ist, herausgenommen, fein zerrieben, darauf zuerst mit wiederholt erneuerten Wassermengen auf das Sorgfältigste ausgewaschen, dann dieselbe Behandlung mit verdünnter roher Salzsäure wiederholt und endlich abermals mit Wasser behandelt, bis das abfliessende Filtrat Silberlösung ungetrübt lässt.

Knochenkohle.

Die Thierkohle wird zuweilen auch als Arzneimittel angewandt, und zwar meistens im rohen Zustande, wie sie unmittelbar aus der Verkohlung gemengter Körpertheile hervorgeht. Mehrere ehemals übliche und in neuerer Zeit wieder aufgetauchte Mittel, so z. B. die gebrannte Kukuke (*Cucculi usti*), gebrannte Maulwürfe (*Talpae ustae*), gebrannte Schwalben (*Hirundines ustae*), die Kalbfleisch- und Elsterkohle (*Carbo Carnis vitulini* und *Carbo Picae*) bestehen aus derartiger Kohle, deren arzneilicher Wirksamkeit eine sehr complexe Ursache zum Grunde liegt, und welche auch je nach der Art der Gewinnungsweise und der Aufbewahrung nicht unbedeutende Schwankungen erleiden dürfte. Am wirksamsten dürfte die Fleischkohle (*Carbo Carnis s. animalis* Ph. Germ. 1872), welche gewiss auch die übrigen Arten vollständig ersetzen kann, sein, wenn sie aus vorher möglichst ausgetrocknetem fettfreien Material bei nicht allzuhoher Temperatur und nicht allzu lange fortgesetzter Erhitzung bereitet, dann schnell pulverisirt worden ist und darauf in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Eine besondere Art von Kohle, welche ehemals häufiger als gegenwärtig als Arzneimittel benutzt wurde, ist endlich noch die Schwammkohle (*Carbo Spongiae*), das Verkohlungsproduct des Meerschwammes. Diese Kohle ist besonders reich an kohlensaurem Kalk und Kieselsäure, und enthält auch, wenn zweckmässig bereitet, Iod im Zustande von Iodnatrium. Diesem besonders wird die specifische Wirksamkeit der Schwammkohle gegen den Kropf zugeschrieben. — Das Iod ist aus dem Meerwesser, dem Medium, worin der Schwamm vegetirt, in den Organismus übergegangen, und ein integrirender Bestandtheil des letzteren geworden, so dass es nur nach Zerstörung der Organisation durch Wasser daraus ausgezogen werden kann. Wird die Desorganisation bis zur vollständigen Verkohlung gesteigert, so entweicht fast alles Iod. Es ist daher die Form von Kohle, in welcher der Meerschwamm gewöhnlich gereicht wird, gewiss die unzweckmässigste, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Iod die specifische Wirksamkeit des Mittels bedingt. Am zweckmässigsten, von diesem Gesichtspunkt ausgehend, ist es, den Schwamm nur bis zur starken Bräunung zu rösten, was sich sehr gut in einer Kaffeetrommel bei mässigem, flammendem Feuer ausführen lässt, nachdem man den Schwamm vorher in kleine Stücke zerschnitten und scharf ausgetrocknet hat. In dem völlig verkohlten Schwamm sind übrigens Substanzen enthalten, welche in dem bloss gerösteten Schwamme fehlen, nämlich Schwefelcalcium und Rhodannatrium, ersteres macht durch die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche es veranlasst, den Gebrauch der Schwammkohle sehr widerlich.

Thierkohle als Arzneimittel.

*Carbo Spongiae.*

§ 104. Der Kohlenstoff ist ausschliesslich ein säuerungsfähiges Radical, so besonders dem Sauerstoff und dem Schwefel gegenüber. Dessen Atomwerth, früher = 6, wird gegenwärtig = 12 angenommen und durch C bezeichnet. Kohlenstoff, in einem Uebermaasse von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt stets zu Kohlensäuregas = $CO^2$, dessen Volumen dem des verzehrten Sauerstoffgas gleich ist; lässt man umgekehrt Sauerstoffgas über ein Uebermaass von bis zum heftigen Glühen erhitzter Kohle strömen, so entsteht Kohlenoxydgas = CO, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des dabei verbrauchten Sauerstoffgases. Kohlensäure und Kohlenoxyd sind die einzigen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen, welche auf dem soeben angegebenen Wege unmittelbar aus ihren Bestandtheilen sich erzeugen lassen. Andere, sofern sie nicht auch Naturproducte sind, treten nur als Producte chemischer Entmischungsprocesse auf.

Chemische Verhältnisse des Kohlenstoffs.

Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen.

Es gehören dahin die Oxal- oder Sauerkleesäure = $C^2O^3$ (vgl. § 148), Mesoxalsäure (ein Entmischungsproduct der Harnsäure) = $C^3O^4$, Mellith- oder Honigsteinsäure (ausschliesslich im Mineralreiche als Bestandtheil des Honigsteins = $Al^2O^3$ 3Ml + 15HO) = $C^4O^3$, Krokonsäure = $C^5O^4$, und die Rhodizinsäure, welche beide als Nebenproducte bei der Darstellung des Kaliums auftreten, und zwar als Producte der

Einwirkung von Wasser auf das als Nebenproduct entstandene Kohlenoxyd- oder Carboxyl-Kalium.

Von diesen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sind aber nur die Kohlensäure und die Oxalsäure von besonderem pharmaceutischem Interesse. Von der letzteren wird später bei den organischen Säuren, von denen sie nicht wohl trennbar ist, die Rede sein.

## Kohlensäure.

$CO^2 = 22$ oder 44.

(*Acidum carbonicum.*)

Vorkommen der Kohlensäure.

§ 105. Die Kohlensäure, ehemals Luftsäure (*Acidum aëreum*) und fixe Luft (*aër fixus*) genannt, ist die sauerstoffreichste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs und entsteht sowohl beim feurigen Verbrennen des Kohlenstoffs in allen allotropischen Formen, und kohlenstoffhaltiger Körper in einem Uebermaasse von Sauerstoff, sowohl freiem als gebundenem, und bei vielen Entmischungsprocessen organischer Körper bei und ohne Zutritt der Luft, so beim Athmen (S. 14), bei der Verwesung (S. 15), bei der weinigen Gährung (S. 198.) Auch strömt sie an vielen Orten aus dem Innern der Erde in grosser Menge hervor, und zwar sowohl für sich allein, als auch in Wasser gelöst, und bildet endlich in Verbindung mit Basen, besonders Kalk, einen Hauptbestandtheil vieler Mineralien und zuweilen ganzer Gebirge. Gewöhnlich bedient man sich auch solcher natürlicher kohlensaurer Salze zur Gewinnung von Kohlensäure im isolirten Zustande, indem man diese, am häufigsten kohlensauren Kalk (Kreide oder Marmor) und kohlensaure Magnesia (Magnesit), der Einwirkung einer verdünnten stärkeren Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) aussetzt.

Die Kohlensäure spielt im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle.

Die Kohlensäure spielt im Haushalt der Natur, sowohl der anorganischen als der organischen, eine sehr wichtige Rolle. Sie verleiht dem Wasser die Fähigkeit, die festesten Gesteine zu zersetzen und deren Bestandtheile aus den Tiefen der Erde zu Tage zu fördern, so besonders den Kalk, das Eisen, die Alkalien; sie ist das wesentliche Material, woraus die Pflanze und durch diese die Thiere den zum Aufbau ihres Organismus nothwendigen Kohlenstoff entnehmen (vergl. S. 48). Der Kohlenstoff der unsere Steinkohlen- und Braunkohlenlager bildenden Ueberreste einer urweltlichen riesigen Vegetation war ursprünglich in Form von Kohlensäuregas in der Atmosphäre enthalten.

Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure.

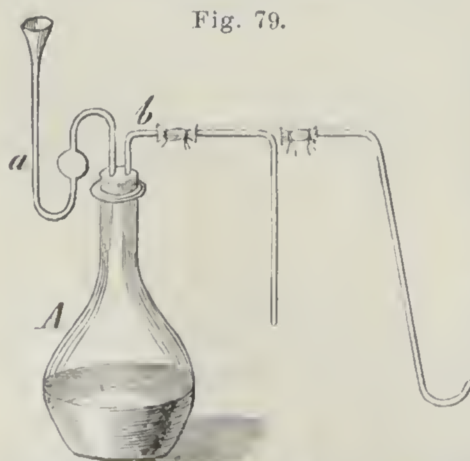
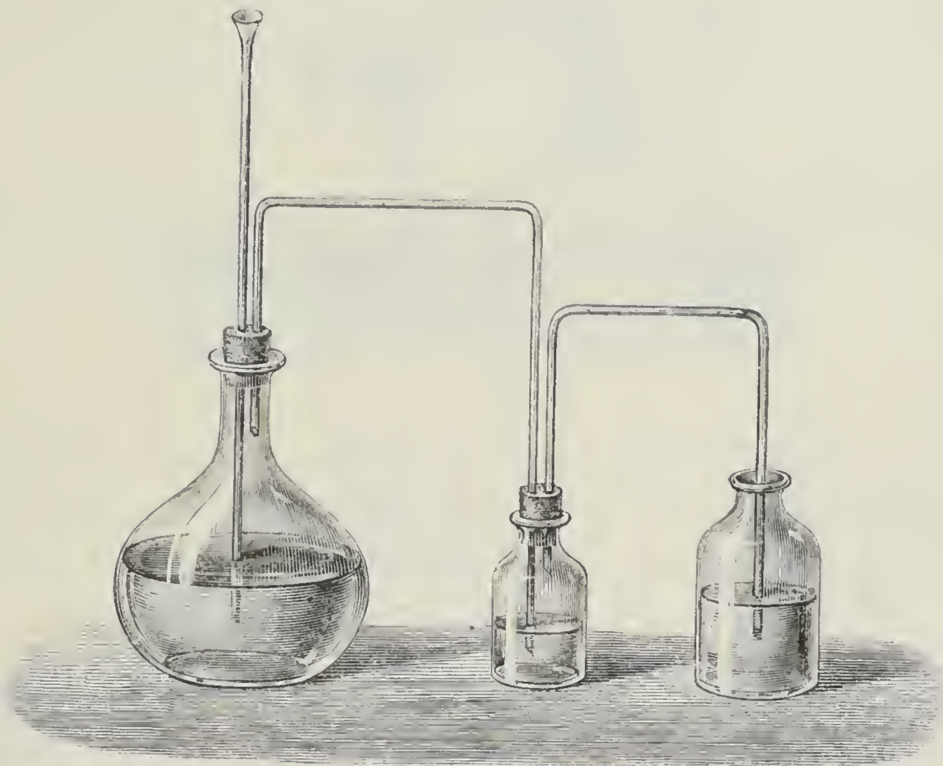


Fig. 79.

Bedarf man zu irgend einem Zwecke eines längere Zeit gleichmässig anhaltenden Stromes Kohlensäuregases, so kann man zu diesem Zwecke verschieden gestaltete Apparate und verschiedene Materialien benutzen. Der erstere der nebenstehend dargestellten Apparate (Fig. 79) wird mit kohlensaurem Kalk und Schwefelsäure beschickt. Man schüttet in die Flasche *A* gepulverten Marmor oder Kreide und darüber so viel Wasser als erforderlich, um einen Brei zu bilden, passt dann den Pfropfen mit dem Trichterrohre *a* und dem Gasableitungsrohr *b* luftdicht auf und lässt durch ersteres concentrirte Schwefelsäure langsam in einem dünnen Strahle einfliessen. — Der zweite Apparat (Fig. 80) wird mit Kreide- oder Marmorstücken und roher Salzsäure beschickt. Der Kolben enthält Kreide- oder Marmorstücken von der Grösse

einer Nuss und darüber bis zu $1/3$ seines Raums und soviel Wasser, dass dieses etwas darüber steht. Mittelst des aus zwei, durch ein Stück Kautschuckrohr mit einander verbundenen, Hälften bestehenden dreischenkeligen Rohrs ist der Kolben

Fig. 80.



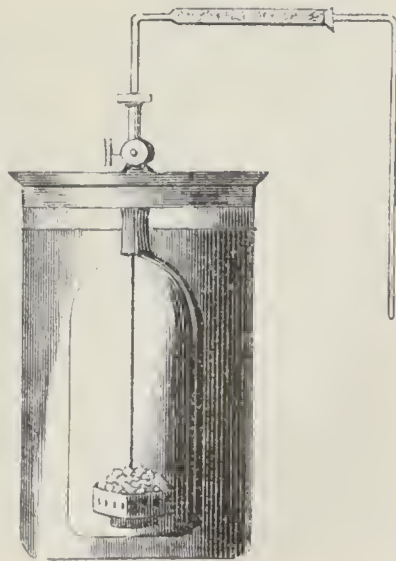
zunächst mit einer kleinen Waschflasche und darauf mit dem Gefässe verbunden, worin das Kohlensäuregas eingeleitet werden soll. Bei der Benutzung wird durch die in eine feine Spitze ausgezogene und bis in die Flüssigkeit tauchende Trichterröhre rohe Salzsäure absatzweise langsam einfliessen gelassen.

Wenn aller kohlensaure Kalk aufgezehrt, so kann der Inhalt des Kolben auf Chlorcalcium benutzt werden. Zu diesem Behufe wird der Apparat auseinander genommen, dann dünne Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction in den Kolben eingetragen, hierauf der Gesammtinhalt in einen eisernen Kessel ausgegossen, eingetrocknet, der trockene Rückstand in einem irdenen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt und darauf ausgegossen. Die erkaltete Masse wird mit destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat, welches nun eine Auflösung von reinem Chlorcalcium ist, wird abermals zur Trockne verdunstet.

Gewinnung von Kohlensäure.

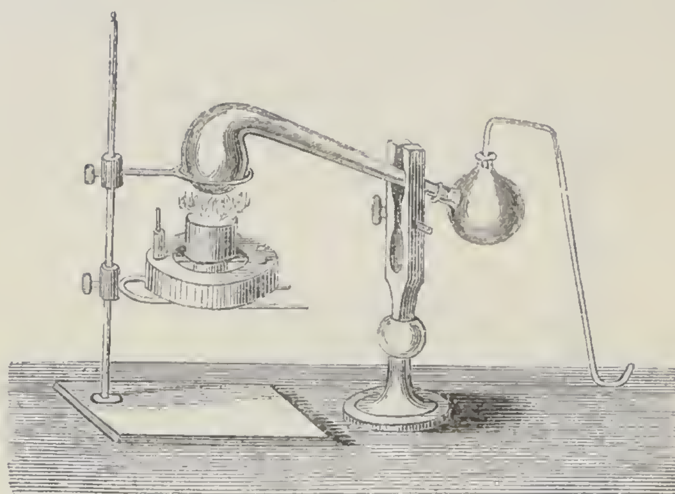
Befindet man sich im Besitze von Magnesit (natürliche kohlensaure Magnesia), so kann man mit grosser Bequemlichkeit des dritten Apparats (Fig. 81) sich bedienen. In den Bleikorb wird Magnesit in nussgrossen Stücken gelegt und der Cylinder mit Schwefelsäure, welche mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt ist, bis zu $2/3$ vollgegossen.

Fig. 81.



Im Kleinen und zu chemischen Versuchen kann man auch Kohlensäuregas durch Erhitzen von doppeltkohlensaurem Natron (Fig. 82) in ähnlicher Weise, wie man Sauerstoffgas aus Quecksilberoxyd darstellt (vergl. S. 10.), entwickeln. 6 Grm. dieses Salzes liefern gegen 1,6 Grm. oder 48 K.-Zoll Kohlensäuregas und gleichzeitig 0,62 Grm. Wasser, welches in der kleinen Vorlage sich verdichtet. Als Rückstand bleibt wasserleeres einfach-kohlensaures Salz zurück.

Fig. 82.



Eigenschaften der Kohlensäure.

§ 106. Die Kohlensäure ist unter den gewöhnlichen Verhältnissen ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, anderthalbmal schwerer als die Luft, 22mal schwerer als Wasserstoffgas; 1000 K.-Centim. wiegen bei $0^0$ und $760^{mm}$ Barometerstand 1,972 Gramm. Das Kohlensäuregas ist, wenn vollkommen luftfrei, durch alkalische Flüssigkeiten (Aetzkalilauge) vollständig absorbirbar, wird durch Erhitzung für sich allein nicht zersetzt, durch Hinüberleiten über glühende Kohlen zu Kohlenoxydgas, dessen Volum doppelt so gross als das des verbrauchten Kohlensäuregas, über erhitztes Kalium oder Natrium zu Kohle, reducirt unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Alkali. Es ist nicht athembar; zu 1—1 1/2 % der atmosphärischen Luft beigemengt, macht es diese unfähig, für die Dauer den Athmungsprocess zu unterhalten; 7—8 % machen sie gänzlich unathembar; lebende und brennende Körper ersticken in solcher Luft. Man darf sich daher auch nur mit grosser Vorsicht in solche Räume begeben, worin ein Uebermaass von Kohlensäuregas sich vorfinden kann, so z. B. in Brunnen, deren Wasser aus grosser Tiefe hervorquillt, in Souterrains, welche lange Zeit ausser Verbindung mit der atmosphärischen Luft gewesen, oder worin gährende Flüssigkeiten (Bier, Wein) aufgehäuft sich finden, oder endlich Kohlensäuregasquellen ausmünden, wie z. B. in gewissen vulkanischen Grotten.

Die Kohlensäure ist unathembar.

Kohlensäure und Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur und unter einfachem Luftdrucke absorbiren 100 Volume luftfreies Wasser 106 Volume Kohlensäuregas, 1000 Gewichtstheile daher 2 Gewichtstheile. Unter siebenfachem Luftdrucke nimmt das Wasser fünfmal mehr davon auf; 100 Volume Wasser nehmen folglich 530 Volume Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte auf, oder, was dasselbe ist, es besitzt unter solchem Drucke das in das Wasser eingepresste Gas eine 5fach grössere Dichtigkeit. So wie aber der Druck nachlässt, dehnt sich auch das zusammengepresste Gas aus und entweicht blasenförmig aus dem Wasser, bis das Zurückbleibende die dem äusseren Drucke angemessene Dichtigkeit erlangt hat. Bleibt aber das Wasser noch länger mit der äussern Luft in Berührung, so tritt in Folge der den Luftarten eigenthümlichen Diffusibilität eine Ausgleichung zwischen der äusseren Luft und dem in dem Wasser zurückgebliebenen Kohlensäuregas ein. Das Wasser nimmt etwas Luft auf und der allergrösste Theil des

Kohlensäuregases entweicht in die Atmosphäre. Das mit Kohlensäuregas unter höherem Drucke imprägnirte Wasser wird *Aqua carbonica acidula* genannt; es besitzt einen erfrischenden, säuerlichen, eigenthümlich prickelnden Geschmack und moussirt, wenn es aus einem Glase in das andere gegossen wird; es wird durch Lackmustinctur weinroth gefärbt, bringt in Kalkwasser eine weisse Trübung hervor, welche durch mehr von demselben Wasser verschwindet. — Weingeist absorbirt mehr denn doppelt soviel als Wasser.

*Vase aërofuge.*

Unter dem Namen *Vase aërofuge* kommen im Handel kleine Apparate von sehr zweckmässiger Construction vor, um solches mit comprimirtem Kohlensäuregas angeschwängertes Wasser in kürzester Zeit sich zu bereiten.

Apparat zur Bereitung kohlensäurehaltigen Wassers.

Fig. 83.



Fig. 84.

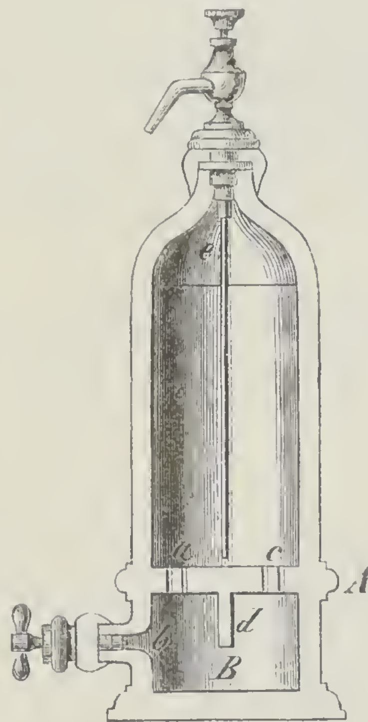



Fig. 83 zeigt das Aeussere, Fig. 84 den Durchschnitt eines solchen Apparats. Eine steinzeugene Flasche ist durch den Zwischenboden *A* in 2 Abtheilungen, eine untere kleinere *B* und eine obere grössere *C* getheilt. Die untere fasst ungefähr ¼ Pfund, die obere 3 Pfund (sehr nahe 1¼ Preuss. Quart) Wasser. Die untere Abtheilung ist zur Aufnahme der die Kohlensäure liefernden Materialien bestimmt, welche durch die Oeffnung *b*, die durch einen zinnernen Schraubenstöpsel mit Bajonnettschloss verschlossen wird, eingetragen werden. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme des Wassers und lässt sich durch einen ähnlichen Schraubenstöpsel, worin die zum Abzapfen des Inhalts der Flasche bestimmte Vorrichtung angebracht ist, verschliessen. Der Zwischenboden *A* ist mit einer bis zur Hälfte des Raumes reichenden Scheidewand *d* versehen, welche den Zweck hat, die Kohlensäure entwickelnden Materialien beim Eintragen in die umgelegte Flasche aufzunehmen, und bei *a* und *c* durch einige feine Oeffnungen durchbohrt, durch welche das in der unteren Abtheilung entwickelte Kohlensäuregas in das in der oberen Abtheilung befindliche Wasser gelangt. Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem mit einem Kautschuckringe belegten Ventile, das durch eine stark federnde Spirale gegen die Oeffnung

der Röhre gepresst wird, durch welche der in $C$ enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die urnenförmige Erweiterung und in die von dieser schräg herabgehende Ausflussröhre gestattet ist. Drückt man oben auf den Knopf des Stiftes, welcher an dem Ventile sitzt, so wird die Feder zurückgedrängt, jene Oeffnung also frei. Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt man die zinnerne Ventilvorrichtung ab und füllt die Abtheilung $C$ mit Wasser. Nachdem die Ventilvorrichtung wieder fest aufgeschraubt worden ist, legt man die Flasche um, schraubt den unteren Schraubstöpsel auf, giesst in $B$ ein Weinglas voll Wasser, schüttet darauf 20 Grm. grobgepulvertes doppeltkohlensaures Natron und 18 Grm. grobgepulverte Weinsteinsäure eins nach dem andern hinein, verschliesst sogleich die Oeffnung fest, stellt die Flasche aufrecht, lässt, indem man auf das Ventil drückt, ungefähr so viel Wasser, als man unten hineingegossen, heraus, und setzt dann den Apparat unter zuweiligem behutsamen Rütteln bei Seite. Die aus dem kohlensauren Salze durch die Weinsäure freigemachte Kohlensäure geht durch die feinen Oeffnungen des Zwischenbodens hindurch, wird zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt, und sammelt sich zum Theil über derselben in comprimirtem Zustande an. Sie beträgt von der angegebenen Menge doppeltkohlensauren Natrons nahehin 10 Grm. oder 300 Kub.-Zoll Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichte, welche in einem Raum von kaum 100 Kub.-Zoll Inhalt eingepresst sind. Um vor jedem Nachtheil, welchen ein etwaiges Zerspringen der Flasche veranlassen könnte, vollständig gesichert zu sein, ist es gut, die Flasche mit verzinntem Draht überflechten zu lassen. Auch darf man nicht versäumen, den Apparat nach jedesmaligem Gebrauche gut zu reinigen und besonders darauf zu achten, dass die feinen Oeffnungen, welche das Gas hindurchlassen sollen, sich nicht verstopfen, und, wenn es geschehen, sie durch Füllen der Flasche mit warmem Wasser, wobei die untere Oeffnung $b$ offen bleibt, wieder frei zu machen.

Flüssige Kohlensäure.

Unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei $0^0$ Temperatur wird die Kohlensäure tropfbarflüssig und bildet eine äusserst bewegliche farblose Flüssigkeit, welche unter allen Körpern, festen, flüssigen und luftförmigen, das stärkste Ausdehnungsvermögen besitzt, nämlich um $^9/_{20}$ beim Erwärmen von $0^0$ bis $+ 30^0$, bei $- 8^0$ ist das spec. Gew. $= 0{,}98$, bei $+ 27^0 = 0{,}72$. An der Luft verdampft die flüssige Kohlensäure schnell und erzeugt dabei eine Temperaturerniedrigung bis $- 90^0$ C., wobei ein Theil derselben zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Die schneeähnliche Kohlensäure verdunstet, wegen ihrer geringen Wärmeleitung und niedrigen Temperatur, nur langsam an der Luft. Sie schmilzt bei $- 57^0$ und übt dann schon einen Druck von 5 Atmosphären aus. Der Druck ihres Dampfes steigt für jeden Centesimalgrad fast um eine Atmosphäre. Wird flüssige Kohlensäure in einem starken Glasrohre bis auf $- 70^0$ abgekühlt, so erstarrt sie zu einer festen klaren Masse. Unter gewöhnlichem Luftdrucke ist der Siedepunkt bei $- 78^0$.

Kohlensäuresalze.

§ 107. Mit den basischen Metalloxyden (einige von den amphoteren ausgenommen) verbindet sich die Kohlensäure zu Kohlensäure-Salzen (*Sales carbonici*, *Carbonates*), von denen diejenigen für neutral (normal) gelten, in denen der Sauerstoff der Säure das Zweifache von dem der Basis ausmacht, daher das Aequivalent der Kohlensäure $= CO^2 = 22$ oder 44. Von den also zusammengesetzten Kohlensäure-Salzen sind nur diejenigen in Wasser erheblich löslich, welche Kali, Natron, Lithion oder Ammon als Base enthalten, die übrigen werden aber durch ein Uebermaass von Kohlensäure mehr oder weniger leicht löslich gemacht. Bleiben aber solche Lösungen mit der Luft in Berührung oder werden sie erwärmt, so entweicht das Uebermaass an Kohlensäure und die normale Verbindung fällt nieder.

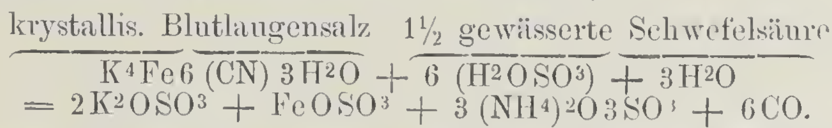
Die in Wasser unlöslichen Kohlensäuresalze werden gewöhnlich durch Fällung eines der in Wasser löslichen Salze der betreffenden Base durch in Wasser gelöstes einfach-kohlensaures Kali, Natron oder Ammon erzeugt. Von den Niederschlägen entsprechen aber nur wenige (der Baryt-, Strontian- und Kalkniederschlag) in Betreff der Zusammensetzung dem zur Fällung angewandten kohlensauren Alkali. Mehrentheils entweicht während der Fällung ein Theil der Kohlensäure und der Niederschlag ist eine basische Verbindung der neutralen kohlensauren Verbindung mit dem Hydrate der betreffenden Basis. Die Menge der entweichenden Kohlensäure ist verschieden je nach der Art der Base und auch für eine und dieselbe Base verschieden je nachdem die Fällung kalt oder heiss, mit concentrirten oder verdünnten Lösungen vorgenommen wird. Manche Niederschläge sind sogar fast ganz frei von Kohlensäure (z. B. der Eisenoxyd-, Uranoxyd-, Antimonoxyd- und Thonerdeniederschlag). — Die Kohlensäuresalze, mit Ausnahme derjenigen, welche Kali, Natron, Lithion, Baryt und Strontian als Basis enthalten, werden durch eine bis zum schwachen Rothglühen gesteigerte Erhitzung entkohlensäuert. Sie sind besonders leicht an dem Verhalten gegen mässig verdünnte Salzsäure erkenntlich; es findet unter Aufbrausen die Entwickelung von Kohlensäuregas statt, welches als solches durch den Mangel an auffallendem Geruche und die weisse Trübung, welche dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, erkenntlich ist. Behufs der quantitativen Bestimmung kann man das Gas in eine klare Lösung von Chlorbaryum und stark verdünntem Salmiakgeist einströmen lassen, wodurch kohlensaurer Baryt entsteht. Man lässt diesen in dem wohlverschlossenen Gefässe sich ablagern, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn wiederholt mit heissem Wasser aus, löst dann in stark verdünnter Salzsäure und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wird wohl ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben durch 5,3 getheilt giebt als Quotient die entsprechende Menge Kohlensäure ($BaOSO^3 = 116{,}5 = CO^2 = 22$, folglich $\frac{116{,}5}{22} = 5{,}3$ oder, bei Zugrundelegung der neueren Atomgewichte für Baryum, Schwefel und Sauerstoff, $BaOSO^3 = 233 = CO^2 = 44$, folglich $\frac{233}{44} = 5{,}3$).

Deren Erkennung.

---

Kohlenoxyd.

§ 108. Wird ein Strom von Kohlensäuregas langsam über glühende Kohlen strömen gelassen, oder ein inniges Gemenge aus reinem kohlensauren Kalk und Holzkohlenpulver bis zum starken Glühen erhitzt, so wird die Kohlensäure unter Aufnahme von ebensoviel Kohlenstoff, als sie bereits enthält, zu gasförmigem Kohlenoxyd desoxydirt, welches durch Hindurchleiten durch etwas Kalilösung von der beigemengten unzersetzten Kohlensäure befreit wird. Das Volum desselben beträgt doppelt so viel als das des verbrauchten Kohlensäuregases. Dieselbe Verbindung entsteht ausserdem noch unter mannigfaltigen anderen Verhältnissen, so bei unvollkommener Verbrennung (in Folge mehr oder weniger gehemmten Luftzutritts) kohliger Brennmaterialien (vgl. S. 17), neben Wasser beim Erwärmen von Ameisensäuresalzen, neben Kohlensäure beim Erwärmen von Oxalsäure oder Oxalsäuresalzen mit einem Uebermaasse von concentrirter Schwefelsäure (die einfachste und bequemste Methode), ebenso bei gleicher Behandlung von Blutlaugensalz (1 Gewichtsth. Blutlaugensalz und 9—10 Gewichtsth. englischer Schwefelsäure, welche mehrentheils als anderthalb-gewässert sich verhält), nämlich (mit Zugrundlegung der neuern Atomwerthe für O, S, C und Fe):



$$\underbrace{K^4Fe6(CN)3H^2O}_{\text{krystallis. Blutlaugensalz}} + \underbrace{6(H^2OSO^3) + 3H^2O}_{1\frac{1}{2}\text{ gewässerte Schwefelsäure}}$$
$$= 2K^2OSO^3 + FeOSO^3 + 3(NH^4)^2O3SO^3 + 6CO.$$

Die drei ersteren Producte (schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammon) bleiben in dem Kolben zurück, das letztere (Kohlenoxyd) entweicht gasförmig. Grimm und Ramdohr erhielten aus einer halben Unze Blutlaugensalz etwa 250 Kubikzoll Kohlenoxydgas, welches durch verdünnte Kalilösung geleitet als rein zu betrachten ist (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 98, S. 127 und Journ. f. pract. Chem. B. 68, S. 186).

Chemisches Verhalten des Kohlenoxyds.

Das Kohlenoxydgas ist wenig leichter als atmosphärische Luft, nicht verflüssigbar, farblos, geruch- und geschmacklos, sehr giftig, denn die Anwesenheit von 1 % und noch weniger in der Luft ertheilt derselben eine das thierische Leben vernichtende Wirkung, welche sich zunächst durch Kopfweh, Schwindel, Betäubung und Asphyxie zu erkennen giebt. Es ist unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, selbst aber entzündlich und dann mit blauer Flamme verbrennlich. Von reinem Wasser wird es nur in geringer Menge ($^1/_{30}$ Vol.) absorbirt, ebenso auch von sauren und alkalischen Flüssigkeiten. Bleibt es jedoch mit Kalilauge längere Zeit in Berührung, besonders in der Wärme, so wird es absorbirt und unter Aneignung von Wasserelementen in Ameisensäure übergeführt (nämlich: $2CO + KOHO = KO, C^2HO^3$, oder, die Atomwerthe von $C = 12$ und $O = 16$ genommen, $= CHO^2K$), also in dieselbe organische Verbindung, aus welcher es unter dem Einflusse von conc. Schwefelsäure unter Austritt von Wasserelementen in der Form von Wasser entsteht. — Eine Auflösung von Kupferchlorür in concentrirter Chlorwasserstoffsäure absorbirt das Kohlenoxydgas in sehr reichlicher Menge, giebt es aber beim Erwärmen unverändert wieder ab. Viele Metalloxyde werden in hoher Temperatur durch Kohlenoxyd zu Metall reducirt, indem es selbst zu Kohlensäure wird, und es spielt in dieser Beziehung das Kohlenoxydgas bei vielen Hüttenprocessen, welche die Ausbringung regulinischer Metalle aus ihren oxydirten Erzen zum Zwecke haben, eine wichtige Rolle. — Mit Chlorgas verdichtet sich Kohlenoxydgas unter dem Einflusse des Lichtes zu gleichen Volumen zu Chlorkohlenoxydgas, auch Phosgengas (wegen der Entstehung unter Vermittelung des Lichts) genannt; anstatt freien Chlors kann auch Antimonchlorid ($SbCl^5$) benutzt werden, welches dabei zu Chlorür ($SbCl^3$) reducirt wird. Es ist Kohlenacichlorid oder gechlorte Kohlensäure $= C\frac{O}{Cl^2}$, ($C = 12$ und $O = 16$ genommen), kann aber auch als Carboxylchlorid $= CO, Cl^2$ aufgefasst werden, womit andererseits dessen Verhalten den Hydrüren der Aetherradicale gegenüber (vgl. § 147, D. a.) übereinstimmt. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und Kohlensäure verwandelt.

## Kohlenstoffsulfid.



$CS^2 = 38$ oder 76.

(*Sulfidum carbonicum.*)

Schwefelkohlenstoff.

§ 109. Das Kohlenstoffsulfid, gewöhnlich Schwefelkohlenstoff, *Carbonium sulfuratum*, oder auch Schwefelalcohol, *Alcohol Sulfuris*, genannt, wurde zuerst von Lampadius 1796 gewonnen, als er schwefelkieshaltigen Torf der trockenen Destillation unterwarf. Es wird gegenwärtig in chemischen Fabriken durch Hinüberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen und Rectification des überschüssigen Schwefel enthaltenden Destillats bereitet. — Es ist eine farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend widerlichem Geruche*), scharfem, brennendem Geschmacke, siedet zwischen 46 und 48° C., fängt leicht Feuer und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwickelung vieler Wärme zu Kohlensäure und schwefeliger Säure, besitzt bei 15° ein spec. Gew. = 1,272 und enthält in 100 Theilen 15,97 Kohlenstoff und 84,03 Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, mit Aether, Chloroform und Oelen mischbar, löst Schwefel, Phosphor, Iod, Kampfer und viele Harze in reichlicher Menge auf; $^1/_{1000}$ Iod färbt es blauroth, $^1/_{2000}$ mehr rosenroth, $^1/_{100000}$ giebt noch eine erkenntliche Färbung (vgl. S. 152). Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, ebenso auch nicht von conc. Salpetersäure. — Schwefelkohlenstoffdampf, mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, verbrennt bei Annäherung eines flammenden

Körpers unter heftiger Explosion, ebenso auch in Vermengung mit Stickoxyd. Metalle in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht gehen unter Abscheidung von Kohle in Schwefelmetalle über.

*) Der unangenehme Geruch ist dem Schwefelkohlenstoff selbst nicht eigenthümlich, sondern rührt von der Anwesenheit grösserer oder geringerer Spuren fremder Schwefelverbindungen her, zu deren Beseitigung Schütteln des Schwefelkohlenstoffs mit metallischem Quecksilber in einem dickwandigem Glase, darauf Absetzenlassen und Abfiltriren (*Sidot*), oder mit $1/_2$ Proc. fein zerriebenem Quecksilberchlorid, Absetzenlassen und Rectificiren aus dem Wasserbade nach vorgängigem Zusatze von etwa $1/_{50}$ dem Gewichte nach eines geruchlosen fetten Oels (*Cloez*) vorgeschlagen worden ist. Alle diese Operationen erfordern in der Ausführung grosse Vorsicht, auch muss bei der Rectification für gute Abkühlung der Vorlage Sorge getragen werden.

Das Kohlenstoffsulfid verhält sich gegen alkalische Schwefelmetalle wie eine Säure und vereinigt sich mit ihnen zu Schwefelkohlensäure-Salzen (*Sales sulfocarbonici*, *Sulfocarbonates*), worin der Sauerstoff der gewöhnlichen Kohlensäure-Salze durch Schwefel ersetzt ist, so z. B. das schwefelkohlensaure Kali oder kohlenschwefelige Schwefelkalium (*Sulfocarbonas kalicus*), $= KS, CS^2$ (unter Beibehaltung der älteren einfachen Atomwerthe für C u. S, ebenso für O in den nachfolgenden Formeln). Kaustische alkalische Laugen lösen das Kohlensulfid langsam auf unter Bildung von kohlensaurem und schwefelkohlensaurem Alkali (z. B. $3\,KOHO + 3\,CS^2 = KO,CO^2 + 2KSCS^2 + 3HO$). Wird zur wässerigen Lösung eines schwefelkohlensauren Alkali's eine Säure zugesetzt, so bildet sich unter Wasserzersetzung kohlenschwefeliger Schwefelwasserstoff (*Sulfocarbonas sulfhydricus* oder auch *Sulfhydras sulfocarbonicus*) oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkohlensäure (*Acidum sulfhydrocarbonicum*) $= HS, CS^2$, eine braune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche, mit basischen Oxyden zusammengebracht, abermals Wasser und Schwefelkohlensäure-Salze liefert, von den in neuerer Zeit das Kaliumsalz (schwefelkohlensaures Schwefelkalium $= KS,CS^2$) als Vertilgungsmittel der Reblaus (Phylloxera vastatrix) empfohlen worden ist. Chemisches Verhalten.

Bringt man Kohlenstoffsulfid, anstatt mit einer wässerigen, mit einer weingeistigen Kalilösung zusammen, so verhält sich diese dem Kohlenstoffsulfid gegenüber wie eine Lösung von Aethyloxyd-Kali ($C^4H^5O, KO$ oder $AeO, KO$), und es entsteht schwefelkohlensaures Aethyloxyd-Kali $= AeO, KO\,2\,CS^2$, also eine anomale Verbindung einer Sulfosäure mit zwei Sauerstoffbasen. Die Anomalie fällt jedoch weg, wenn man, nach dem Vorgange von Berzelius, die Formel verdreifacht und das Product als eine Doppelverbindung von 1 Aeq. kohlensaurem Aethyloxyd-Kali mit 2 Aeq. schwefelkohlensaurem Schwefelaethyl-Schwefelkalium, also $= AeO,KO\,2\,CO^2 + 2(AeS,KS\,2\,CS^2)$, betrachtet. Durch Chlorwasserstoffsäure kann aus der Verbindung alles Kalium hinweggenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden, so dass nun nach der ersten Anschauungsweise die Verbindung $HO,AeO\,2\,CS^2$, nach der andern die Verbindung $HO,AeO\,2\,CO^2 + 2(HS,AeS\,2\,CS^2)$ entsteht. Dieser Körper ist eine lackmusröthende, ölartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zwiebelartigem, widrigem Geruche und schwachsaurem, scharfem Geschmack, welche die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und schon in gelinder Wärme in Weingeist (Aethyloxydhydrat) und Kohlensulfid zerfällt, ein Verhalten, welches allerdings sehr der ersteren rationellen Formel entspricht. Diese merkwürdige Zusammensetzung wurde von Zeise (Professor der Chemie in Kopenhagen, gest. 1847) entdeckt und anfangs mit dem Namen Xanthogensäure belegt, in Bezug auf deren Verhalten zu Kupferoxydul, womit sie eine Verbindung von schön gelber Farbe und grosser Beständigkeit erzeugt, nämlich: $AeO,Cu^2O\,2\,CS^2$. — C. Thau hat auch ein Kohlenstoffoxysulfid $= C^{O}_{S}$ kennen gelehrt (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharmac. Supplbd. V. S. 236). Was man Xanthogensäure genannt hat.

## Kohlenstoff und Chlor.

Chlor-Kohlenstoffverbindungen.

§ 110. Kohlenstoff und Chlor verbinden sich nicht unmittelbar mit einander, doch kann Schwefelkohlenstoff leicht in Chlorkohlenstoff übergeführt werden. Lässt man nämlich trockenes Chlorgas durch vollkommen entwässertes Kohlenstoffsulfid strömen und leitet nun das mit Kohlenstoffsulfiddämpfen beladene Chlorgas durch ein mit Porcellanbruchstücken (um die Berührungspunkte zu vermehren) gefülltes und bis zum Rothglühen erhitztes Porzellanrohr, so wird das Kohlenstoffsulfid zersetzt und es entstehen Zweifach-Chlorkohlenstoff und Einfach-Chlorschwefel (nämlich: $4Cl + CS^2 = CCl^2 + 2SCl$), welche beide gemeinschaftlich in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage, die mit der Porcellanröhre in Verbindung gesetzt ist, sich verdichten, während das überschüssige Chlor weiter abgeleitet wird. Um aus diesem Gemenge das Kohlenstoffbichlorid rein zu erhalten, wird ersteres allmälig, so dass es sich nicht erhitzt, mit Kalkmilch oder verdünnter Kalilauge in Ueberschuss versetzt, einige Zeit unter öfterm Umschütteln damit stehen gelassen und das Gemisch dann der Destillation unterworfen. Das Kohlenstoffbichlorid destillirt unverändert über, während der Chlorschwefel und das Alkali sich wechselseitig in Chlormetall und unterschwefeligsaures Salz (nämlich: $2SCl + 3KO = 2KCl + KOS^2O^2$), welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, sich verwandelt haben. Der Schwefelkohlenstoff kann auch mittelst Antimonchlorids bequem in Kohlenstoffbichlorid übergeführt werden. Der Schwefel des Kohlenstoffsulfids wird abgeschieden und das Antimonchlorid wird zu antimonigem Chlorid reducirt, nämlich: $2CS^2 + 2SbCl^5 = 4S + 2SbCl^3 + 2CCl^2$ (vgl. A. W. Hofmann in Ann. d. Ch. und Pharm. CXV. S. 264). Nicht minder bequem ist auch dessen Erzeugung aus Chloroform, also aus organischem Material (vgl. § 145. 10), und derselbe lässt sich auch demgemäss, unter Verdoppelung seiner empirischen Formel, als dreifach-gechlortes Methylchlorür ($C^2Cl^3,Cl$), ebenso auch, wenn C = 12, als Vierfach-Chlorkohlenstoff = $CCl^4$ auffassen. — Das Kohlenstoffbichlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,56 spec. Gew., riecht angenehm aetherartig, siedet bei + 77° C., wird vom Wasser nicht aufgenommen, wohl aber von Weingeist und Aether. Kalilauge zersetzt es nicht. Weingeistige Kalilösung führt es in kohlensaures Kali und Chlorkalium über.

Zweifach-Chlorkohlenstoff.

---

Kohlenstoffbichlorid dampfförmig durch eine rothglühende Porcellanröhre strömen gelassen, wird zersetzt in freies Chlor, Einfach- und Anderthalb-Chlorkohlenstoff (nämlich: $3CCl^2 = 2Cl + CCl + C^2Cl^3$). Werden nun hierbei diese Zersetzungsproducte in einem stark abgekühlten Ballon aufgefangen und dieser dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so verwandelt sich das flüssige Gemenge aus Einfach- und Anderthalb-Chlorkohlenstoff in Folge von unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen stattfindender Chlorabsorption fast augenblicklich in festen Anderthalb-Chlorkohlenstoff, welcher, wenn C = 12, auch als Dreifach-Chlorkohlenstoff aufgefasst werden kann. Durch Auflösen in heissem Weingeiste und Krystallisirenlassen oder durch Eintröpfeln der spirituösen Lösung in Wasser, welches wenig Kali enthält, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier wird es gereinigt. Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlenstoffsesquichlorid tritt auch auf als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Chloraethylen (vgl. § 146) und auf Aethylchlorür (vgl. § 145, 8), indem in beiden Fällen aller Wasserstoff der genannten Körper successiv durch Chlor verdrängt und ersetzt wird, daher derselbe auch in Rücksicht auf die erstere Entstehungsweise als vierfach-gechlortes Chloraethylen ($C^4Cl^4,Cl^2$), in Rücksicht auf die zweite als fünffach-gechlortes Chloraethyl ($C^4Cl^5,Cl$) bezeichnet werden könnte. In welcher Weise auch das Kohlenstoffsesquichlorid erzeugt worden sei, es ist in Betreff seiner Eigenschaften vollkommen dasselbe. Es ist fest, krystallinisch, farblos, fast geschmacklos, von campherartigem Geruche, schmilzt bei 160°, siedet bei 180° und bildet Dämpfe, welche sich in kaltem Raume zu Krystallen verdichten. Es ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Wurde gegen Cholera empfohlen.

Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

---

Wird Kohlenstoffsesquichlorid wiederholt destillirt oder dampfförmig durch ein glühendes Porcellanrohr strömen gelassen, so zerfällt es in Chlor und Einfach-Chlorkohlenstoff = CCl oder, wenn C = 12, Zweifach-Chlorkohlenstoff = $CCl^2$. Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel, Phosphor oder Iod bei gelinder Wärme wird das Kohlenstoffsesquichlorid ebenfalls zu Einfach-Chlorkohlenstoff reducirt, und ebenso auch durch Einwirkung auf eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat, indem man beide mit einander destillirt. Der Einfach-Chlorkohlenstoff sammelt sich in der Vorlage zum Theil in Weingeist gelöst an, und wird auf Zusatz von Wasser vollständig abgeschieden. Es ist im reinen Zustande eine sehr bewegliche Flüssigkeit, besitzt ein spec. Gewicht = 1,62, siedet bei 122° C. und wird bei — 18° noch nicht fest, löst sich in Wasser, Säuren und Alkalien nicht auf, wohl aber in Weingeist, Aether und Oelen, absorbirt im Sonnenlichte Chlorgas und verwandelt sich wieder in festes Kohlenstoffsesquichlorid. Wird es mit Wasser bedeckt der Einwirkung einer Chloratmosphäre ausgesetzt, so geht es allmälig in dreifach gechlorte Essigsäure (vgl. d. A.) über, nämlich $4CCl + 4HO + 2Cl = HO,C^4Cl^3O^3 + 3HCl$. Da nun diese Trichloressigsäure leicht in gewöhnliche Essigsäure mittelst Wasserstoffs *in statu nascente* übergeführt werden kann, so bietet der Einfach-Chlorkohlenstoff, wenn ursprünglich mittelst Kohlenstoffsulfids erzeugt, ein Mittel dar, um aus ursprünglich anorganischen Materialien eine ganze Reihe von organischen Verbindungen künstlich zu erzeugen. **Einfach-Chlorkohlenstoff.**

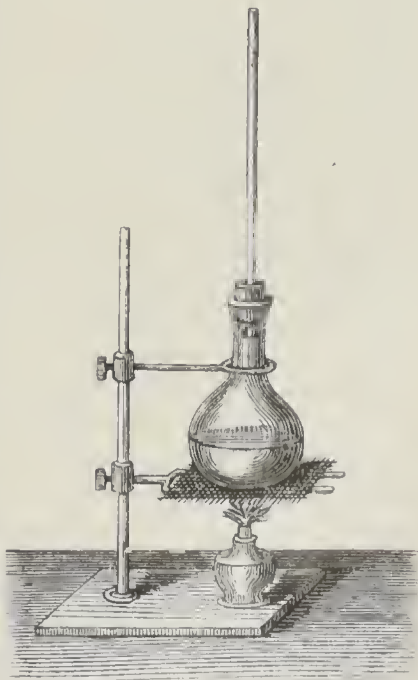
Aber auch der im Vorhergehenden beschriebene Einfach-Chlorkohlenstoff erleidet bei wiederholter Hindurchleitung seines Dampfes durch ein bis zum dunkel Rothglühen erhitztes Porcellanrohr eine weitere Entchlorung und wird theilweis in Halb-Chlorkohlenstoff ($C^2Cl$) oder, wenn C = 12, Einfach-Chlorkohlenstoff (CCl) übergeführt, welcher in der Vorlage als farblose, seidenglänzende Nadeln sich niederschlägt und mit dem auf ganz anderem Wege gewonnenen fünffach-gechlorten Phenylchlorür identisch ist (vgl. § 133 am Schlusse). Eine wiederholte, aber stärkere Erhitzung in gleicher Weise bewirkt schliesslich eine theilweise vollständige Dissociation unter Abscheidung von Kohle.

---

**Schwefeligsaurer Chlorkohlenstoff.**

Uebergiesst man in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden und langem Halse, welchen letztern man noch durch Aufsetzen einer an beiden Enden offenen Glasröhre verlängert (s. die nebenstehende Figur 85), 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit 12 Gewichtstheilen einer Mischung aus 2 Theilen offic. Salpetersäure und 6 Gewichtstheilen off. Chlorwasserstoffsäure und erwärmt das Gemisch durch eine untergesetzte kleine Weingeistlampe, am besten im Wasserbade, längere Zeit gelinde, so nehmen an der Reaction zwischen dem Schwefelkohlenstoff und dem nascirenden Chlor auch die Elemente des Wassers Theil und es entsteht eine eigenthümliche sauerstoff- und schwefelhaltige Chlorkohlenstoffverbindung, welche in neuerer Zeit als Heilmittel in der Bright'schen Krankheit empfohlen worden, und je nach der supponirten chemischen Constitution mit den verschiedenen Namen: schwefeligsaures Kohlenstoffbichlorid = $CCl^2.SO^2$, kohlensaures Sulfochlorid = $SCl^2$, $CO^2$ und 2fachschwefeligsaures Trichlormethylchlorür (*Trichlormethylium chloratum bisulfurosum*) = $C^2Cl^3,Cl2SO^2$ belegt worden ist. Der Körper schlägt sich an den Wandungen des Kolbens und innerhalb der Röhre, daher diese nicht allzueng sein darf, nieder. Wenn aller Schwefelkohlenstoff am Boden des Kolbens verschwunden, verdünnt man mit Wasser, giesst durch ein leinenes Seihetuch, spült die Krystalle mit Wasser ab, trocknet

Fig. 85.



dann durch Pressen zwischen Fliesspapier und bewahrt in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefässe auf.

Es ist eine weisse, krystallinische, campherähnliche Masse, welche auch wie dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, in verschlossenen Gefässen aufsublimirt und sich an den Wänden in kleinen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen Tafeln absetzt, obwohl es erst bei 135° C. schmilzt und bei 170° C. siedet. Auch beim Kochen mit Wasser kann es überdestillirt werden, wird aber dabei zum Theil zersetzt unter Bildung von Salzsäure, schwefeliger Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure. Es besitzt einen eigenthümlichen starken Geruch, reizt die Augen zu Thränen, schmeckt brennend scharf und säuerlich, ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen.

## Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

§ 111. In neuerer Zeit ist es Berthelot gelungen, unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens, welchen man zwischen Spitzen gereinigter dichter Kohle in einem Strome von reinem Wasserstoffgas hervorbringt, Kohlenstoff und Wasserstoff direct mit einander chemisch zu vereinigen. Die entstehende Verbindung ist Acetylen ($C^4H^2$ oder $C^2H^2$ wenn $C = 12$), ein gasförmiger Körper, welcher auch als Product zahlreicher chemischer Umsetzungen auftritt und anderseits fähig ist, unter dem Einflusse chemischer Agentien als Grundlage zur Erzeugung vieler complexen organischen Körper zu dienen (vgl. § 146, 1, am Schlusse). — Ausserdem ist aber noch eine grosse Anzahl von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen bekannt, welche entweder unmittelbar organischen Ursprungs sind, oder aus der Entmischung solcher hervorgehen. Zu den natürlich vorkommenden pharmaceutisch wichtigen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen gehören unter anderen die sauerstofffreien ätherischen Oele, welche unter dem Collectivnamen Camphène begriffen werden, und von denen in einem späteren Abschnitte (§ 129) die Rede ist. Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche als Producte der durch äussere Einwirkungen veranlassten Entmischung organischer Körper auftreten, sind noch viel zahlreicher als die natürlich vorkommenden, zeigen auch in Betreff des Aggregatzustandes und der procentischen Zusammensetzung eine weit grössere Mannigfaltigkeit, obwohl auch in letzterer Beziehung zahlreiche Beispiele von Isomerie und insbesondere von Polymerie sich vorfinden. Letzteres ist namentlich bei den Alkoholènen der Fall, d. h. bei den Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, welche aus den Alkoholen entstehen, wenn diesen aller Sauerstoff in Verbindung mit so viel Wasserstoff, als zur Wasserbildung erforderlich ist, entzogen wird (vgl. § 146).

Durch trockene Destillation erzeugte Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Eine reiche Quelle von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen bietet zunächst das amerikanische Erdöl dar. Den französischen Chemikern Pelouze und Cahours ist es gelungen, aus dem genannten Oele 13 verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe abzuscheiden, welche dem sogenannten leichten Kohlenwasserstoffgase (Sumpfgas, Grubengas) oder Methylwasserstoff $= H,C^2H^3$ sich anschliessen (vgl. § 133, A.). — Die trockene Destillation nichtflüchtiger organischer Körper, so der Stein- und Braunkohle, des Torfes, des Holzes, der Harze, liefert ebenfalls in reichlicher Menge das eben erwähnte leichte Kohlenwasserstoffgas und ausserdem auch das schwere Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas, Aethylengas) $= C^4H^4$ (vgl. § 146),

welche die wesentlichen Gemengtheile des Leuchtgases bilden. Auch finden sich in dem dabei auftretenden theerartigen Producte ebenfalls zahlreiche isolirbare flüssige (Eupion, Benzol, Toluol u. a.) und starre (Naphthalin, Paraffin u. a.) Kohlenwasserstoffe, welche ihrerseits wieder unter der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien zur Entstehung mannigfacher merkwürdiger neuer Körper Veranlassung geben.

Endlich gehören auch zu den Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen viele organische Radicale, von denen bis dahin jedoch nur wenige in isolirter Form dargestellt worden sind, wie z. B. die Aether- oder Alkoholradicale Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl u. s. w., und deren Hydrüre, d. h. deren weitere Wasserstoffverbindungen, von denen allen, so weit sie von besonderem pharmaceutischen Interesse sind, noch weiterhin die Rede sein wird.

## Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Noch weit mannigfaltiger und zahlreicher als die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen sind diejenigen, welche ausserdem noch Sauerstoff enthalten. Es gehören zu diesen letzteren bei weitem die meisten der organischen Producte, so namentlich die Körper, welche man unter dem Collectivnamen *Kohlehydrate* (Carbohydrate) begreift, ferner die *Pectinkörper*, die *Fette*, *Harze* und *Wachse*, viele *flüchtige Fettstoffe*, ferner die *Alkohole*, *Aldehyde*, *Aethere* und der grössere Theil der *organischen Säuren*.

### 1. Die Gruppe der Kohlehydrate.

Was man unter Kohlehydrate versteht.

§ 112. Fast ausschliesslich in Pflanzen ist eine Gattung von Körpern häufig verbreitet, welche zunächst durch eine gemeinsame Eigenthümlichkeit der Zusammensetzung charakterisirt sind. Sie enthalten nämlich als Elementarbestandtheile ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und beide letzteren genau in demselben Verhältnisse zu einander wie im Wasser, daher der Name *Kohlenstoffhydrate* (Kohlehydrate, Carbohydrate), mit welchem Namen jedoch keinerlei Andeutung in Betreff der chemischen Constitution gegeben werden soll. Nicht alle Körper übrigens, welche eine derartige elementare Zusammensetzung darbieten, gehören den Kohlehydraten an, sondern es ist, um dahin gerechnet zu werden, ausserdem noch erforderlich, dass die betreffenden Substanzen gährungsfähiger Zucker seien oder in solchen übergeführt werden können. Die Essigsäure z. B. besitzt ebenfalls die qualitative und quantitative Zusammensetzungsweise eines Kohlehydrats, lässt sich aber nicht in Zucker überführen, und wird daher auch nicht zur Gruppe der Kohlehydrate gerechnet. Aehnlich verhält es sich mit noch manchen andern organischen Producten. Zur Gruppe der Kohlehydrate, welche beide obigen Eigenthümlichkeiten vereinigen, gehören die *Zucker-*, *Gummi-* und *Stärkemehlarten*, und ausserdem die *vegetabilische Faser-* oder *Zellensubstanz*. — In den bei nachfolgender Erörterung der chemischen Verhältnisse dieser Körper gebrauchten empirischen und Constitutionsformeln ist die Werthigkeit von C = 6 und von O = 8 beibehalten.

### a) Die Zuckerarten.

Zucker im Allgemeinen.

§ 113. Die Zuckerarten besitzen folgende gemeinsame chemische Eigenthümlichkeiten: Sie sind ohne organische Structur, mehrentheils krystallisirbar, nicht flüchtig, farb- und geruchlos, schmecken süss, lösen sich in Wasser und wässerigem Weingeiste, vermitteln die Auflösung von Kupferoxydhydrat in alkalischen Flüssigkeiten, bewirken jedoch in solcher alkalischen Lösung mehr oder weniger schnell die Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul (Trommer'sche Zuckerprobe). — Sie werden durch Salpetersäure zunächst in $HO,C^6H^4O^7$ (Zuckersäure bei den vegetabilischen Zuckerarten, Schleimsäure beim Milchzucker), darauf in Oxalsäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, werden sie verkohlt, ebenso mit concentrirter Salzsäure; mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gelinde erwärmt, werden sie allmälig vollständig zersetzt und unter Austritt von Wasserelementen in verschiedene kohlenstoffreichere Körper von brauner Farbe (sogenannte Huminkörper) umgewandelt. Aehnlich wirken Alkalien. — Sie zerfallen, in Wasser gelöst und bei mittlerer Temperatur mit Hefe in Berührung gesetzt, allmälig, nach vorgängiger Verwandlung in diejenige Zuckerart, welche Glycose genannt wird und deren Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ entspricht, wesentlich in Kohlensäure und Weingeist, nämlich: $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Diesen letzteren Vorgang nennt man weinige Gährung (vgl. S. 92 u. 94); er ist das wesentlichste Kennzeichen der Zuckerarten, und es beruht darauf die Branntwein-, Wein- und Bierbereitung. — In Wasser gelöst, mit Kleber oder faulendem Käse und kohlensaurem Alkali (Kreide) bei einer Temperatur zwischen 30 und 35° C. in Berührung gelassen, gehen die Zuckerarten ebenfalls zunächst in Glycose, dann aber in Milchsäurehydrat (Milchsäuregährung), nämlich: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6$, oder $2(HO, C^6H^5O^5)$, und endlich in Buttersäurehydrat (Buttersäuregährung), Kohlensäure und Wasserstoff über (nämlich: $2C^6H^6O^6 = HO, C^8H^7O^3 + 4CO^2 + 4H$). Allmälig bis 200° und etwas darüber erhitzt, schmilzt der Zucker und verwandelt sich unter Austritt von Wasserelementen in eine dunkelbraune, fast schwarze, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht lösliche Masse, welche nicht mehr süss schmeckt, auch der weinigen Gährung nicht mehr fähig ist und Caramel (von καίω, brennen, und μέλι, Honig, also gebrannter Zucker) genannt wird. Bei weiterer Erhitzung tritt vollständige Verkohlung ein unter Entwickelung saurer und gasiger Producte, und es bleibt eine aufgeblähte glänzende lockere Kohle zurück.

Allgemeines chemisches Verhalten der Zuckerarten.

Verschiedene Arten von Zucker.

Man unterscheidet verschiedene Arten von gährungsfähigem Zucker, deren besondere Namen gewöhnlich von dem Material hergenommen sind, worin sie sich in reichlicher Menge vorfinden, so unter anderen: Fruchtzucker, Traubenzucker (Krümelzucker), Rohrzucker, Syrup- oder Schleimzucker und Milchzucker, welcher unter einander zunächst durch den Mangel oder die Verschiedenheit der Krystallform, durch das Verhalten zum polarisirten Lichte (Rohrzucker, Traubenzucker und Milchzucker lenken die Polarisationsebene nach Rechts, Frucht- und Schleimzucker nach Links ab), durch eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien, durch ein verschiedenes Verhalten gegen eine alka-

lische Lösung von Kupferoxydhydrat, endlich in Betreff der Zusammensetzung durch ein Mehr oder Weniger von Wasserelementen auf dieselbe absolute Menge von Kohlenstoffäquivalenten sich unterscheiden.

Fruchtzucker.

Der Fruchtzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) findet sich in den süssen Früchten vor, welche gleichzeitig freie Säuren (Fruchtsäuren § 147 C.) enthalten, so in den Weinbeeren, Johannisbeeren, Kirschen, Pflaumen, und kann nach Neutralisation der Säure durch Kreide, Klären und langsames Verdunstenlassen daraus gewonnen werden. Dieser Zucker ist unkrystallisirbar, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, schmeckt sehr süss. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Links ab (daher auch die Bezeichnung Levulose), geht in Berührung mit Hefe unmittelbar in die weinige Gährung über, bewirkt sehr rasch die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul.

Traubenzucker.

Harnzucker, Stärkezucker und Krümelzucker sind identisch.

Traubenzucker (Glycose) (= $2HO, C^{12}H^{12}O^{12}$). Wird die syrupsdicke Lösung des Fruchtzuckers längere Zeit sich selbst überlassen, so wird der darin enthaltene amorphe Zucker unter Aneignung von Wasser allmälig krystallinisch und gesteht endlich ganz zu einer körnig-krystallinischen Masse, deren Lösung nun den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts dreht. Man hat diesen Zucker Traubenzucker genannt, weil man ehemals ihn als in dem frischen Traubensafte präexistirend betrachtete. Er findet sich in den getrockneten süssen Früchten vor, im Honig, in der Leber der Menschen und der warmblütigen Thiere, tritt abnormer Weise auch als Secretionsproduct des menschlichen Organismus im Harn (Harnzucker) auf in der Krankheit, welche davon den Namen zuckerige Harnruhr (*Diabetes mellitus*) erhalten hat, lässt sich künstlich aus Rohrzucker (vgl. H. Schwarz in Dingler's polyt. Journ. B. 205, S. 427, ferner: Chem. Centralbl. 1872. S. 696) und anderen Kohlenstoffhydraten, welche kein Zucker sind, z. B. Stärkemehl (Stärkezucker) darstellen. Er bildet keine grossen Krystalle, sondern meistens undeutliche krystallinische krümelige Massen, daher der auch übliche allgemeine Name Krümelzucker. Die Krystalle verlieren bei 100° 2 Aeq. Wasser und werden zu $C^{12}H^{12}O^{12}$, ohne jedoch mit der vorhergehenden Zuckerart identisch zu werden, denn die Lösung hat zwar die Fähigkeit, unmittelbar zu krystallisiren, verloren, lenkt aber nach wie vor den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab (daher auch der Name Dextrose). Der krystallisirte Traubenzucker erfordert $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser und gegen 6 Th. Weingeist von 80 % zur Lösung, schmeckt auch weit weniger süss als Rohrzucker. Mit Kalilauge versetzt und bis zum Sieden erhitzt, färbt sich die wässerige Lösung des Traubenzuckers sehr schnell gelb, endlich braunroth, und Salpetersäure im Uebermaas zugesetzt entwickelt nun daraus den eigenthümlichen Geruch nach gebranntem Zucker (Heller's Zuckerprobe). Ueberhaupt rufen Alkalien ganz besonders schnell die Zersetzung des Traubenzuckers hervor, weit weniger Säuren, also ganz entgegengesetzt als beim Rohrzucker. Die alkalische Traubenzuckerlösung ist überhaupt ein sehr kräftiges Desoxydationsmittel. Wismuthoxydhydrat damit erhitzt wird zu Metall (Zuckerprobe von R. Böttger), Kupferoxydhydrat sehr rasch zu Oxydul reducirt (Tromer'sche Zuckerprobe.). Man benutzt diese Reactionen sowohl zur Unterscheidung des Traubenzuckers vom Rohrzucker, als auch zur Erkennung seiner Gegenwart in einer Flüssigkeit (z. B. Harn*) und, besonders die letztere, zu dessen quantitativer Bestimmung, welche darauf beruht, dass 1 Aeq. bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers (= 180 Gewichtsth.) 10 Aeq. Kupfervitriol (1247 Gewichtsth.), folglich 1 Gewichtsth. solchen Traubenzuckers das in 6,93 (denn $\frac{1247}{180} = 6{,}93$) Kupfervitriol enthaltene Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt.**)

Zuckerprobe.

*) Bei Untersuchung von Harn auf Zucker ist es gut, denselben vorher mit Bleiessig auszufällen, zu filtriren, das Filtrat mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen, auf dasselbe Filter zurückzugeben und mit dem Filtrate die Wismuthprobe (I) oder die Kupferprobe (II) auszuführen.

I) Man giebt das stark alkalische Filtrat in einen weiten Reagircylinder, fügt 1—2 Tropfen von einer concentrirten Lösung von weissem Wismuthniederschlage in offic. reiner Salpetersäure hinzu, schüttelt und senkt den Cylinder durch einige Zeit in siedendes Wasser — bei Anwesenheit von Zucker färbt sich die Mischung allmälig schwarz durch Abscheidung von fein zertheiltem metallischem Wismuth.

Francqui und Van de Vyvere verwenden zur Wismuthprobe eine alkalische Wismuthoxydlösung, welche folgendermaassen bereitet wird: Man übergiesst in einem weiten Reagircylinder 1 Grm. off. Wismuthniederschlag mit 10 Grm. von einer Auflösung von Weinsäure in der achtfachen Menge Wassers, schüttelt, erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, giebt dann unter Umschütteln offic. Aetzkalilösung zu, bis alles klar gelöst, und bewahrt das Reagens in einem mit paraffin-getränktem Korke verschlossenen Gefässe auf. — Bei Ausführung der Prüfung giebt man von dem vorbereiteten fraglichen Harn in einen weiten Reagircylinder, fügt darauf von dem Reagens hinzu, schüttelt und senkt den Cylinder in siedendes Wasser. Bei Anwesenheit von Zucker tritt nun sehr bald die obige Reaction ein.

II) Man giebt zu dem Filtrate etwas aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd, wodurch ein grüner Niederschlag entsteht, darauf unter Umschütteln tropfenweise von einer wässerigen Lösung von Weinsäure, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, endlich ebenfalls tropfenweise Aetzkali- oder Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction und senkt endlich den Cylinder in siedendes Wasser. Bei Anwesenheit von Zucker färbt sich das Gemisch allmälig tief braun und es scheidet sich Kupferoxydul in rothbraunen Flocken ab. — Um in sehr zuckerarmem Harn noch sehr kleine Spuren von Zucker zu erkennen, verfährt man nach Lehmann's Angabe folgendermaassen: Man lässt den Harn im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt den Rückstand mit höchstrectificirtem Weingeist auf, filtrirt und versetzt das alkoholische Filtrat mit etwas von einer frisch bereiteten Lösung von Kalihydrat in demselben Weingeist. Ist viel Zucker zugegen, so scheidet sich sehr bald Zuckerkali in Form eines voluminösen, beim Stehen zusammenklebenden Niederschlages aus; ist dagegen die Menge des Zuckers nur gering, so fängt die Flüssigkeit erst an zu opalisiren, trübt sich allmälig und das Kalisaccharat senkt sich als firnissähnliche Masse zu Boden. Diese wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit etwas Wasser aufgenommen, ein Tropfen Kupfervitriollösung hinzugefügt und erwärmt — die Zuckerreaction tritt nun sehr rein hervor. (Vgl. ausserdem O. Maschke in Zeitschrift für analyt. Chemie XVII. S. 137 u. ff.)

Quantitative Zuckerbestimmung.

**) Zur Ausführung der quantitativen Prüfung bedient man sich einer titrirten alkalischen Kupferoxydlösung (Fehling's Zuckerprobeflüssigkeit), welche man am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet: 34,65 Gramme reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd werden in der vierfachen Menge reinen Wassers gelöst; anderseits wird in einer Literflasche eine Lösung von 138,6 Grm. krystallisirtem weinsaurem Kali oder 172,5 Grm. krystallisirtem Seignettesalz in der doppelten Menge Wasser mit 140 Grm. Aetznatronlauge von 1,3 spec. Gew. versetzt, zu dieser Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung und darauf soviel Wasser zugefügt, als erforderlich, um die Literflasche bis zum Merkzeichen zu füllen. 1 Liter oder 1000 Kub.-Centim. von dieser Flüssigkeit entsprechen somit 5 Grm. wasserleerem Traubenzucker, oder mit andern Worten, enthalten so viel Kupfersalz, als durch 5 Grm. wasserleeren Traubenzuckers zerlegt werden kann.

Bei Ausführung der Probe werden 10, 50 oder 100 Kub.-Centim. davon mittelst einer graduirten Bürette genau abgemessen, in eine Porcellanschaale gegossen, noch die vierfache Menge Wasser, womit zunächst die Bürette ausgespült wird, zugefügt, das Ganze hierauf zum Sieden erhitzt und nun die zuckerhaltende Lösung, welche man übrigens am besten nur sehr verdünnt, zu höchstens 1 Proc. Zuckergehalt, anwendet, so langsam zugefügt, dass das Sieden kaum unterbrochen wird. Die Flüssigkeit wird nach und nach roth unter Bildung eines Niederschlags von Kupferoxydul; sobald alles Kupfer vollständig gefällt ist, wird mit dem Zusetzen der Zuckerlösung eingehalten und die verbrauchte Menge bestimmt. Deren Zuckergehalt entspricht 0,05, 0,25 oder 1 Grm. oder 5,25 oder 100 Centigrammen. Um mit Genauigkeit den Zeitpunkt zu erkennen, wo die Ausfällung des Kupfers vollendet ist, benutzt man eine stark verdünnte Lösung von gelben Blutlaugensalz, welche man mit etwas Salzsäure versetzt hat. Man vertheilt von dieser Lösung eine Anzahl Tropfen auf einer Glasplatte, und bringt mit einem solchen Tropfen von Zeit zu Zeit, wenn die Probe ihrem Ende sich nähert, mit einem Glasstab einen Tropfen von der Probeflüssigkeit zusammen; so lange noch Kupfer gelöst ist, erfolgt eine rothbraune Färbung.

Rohrzucker.

Rohrzucker (Saccharose) = $HO,C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $2HO,C^{12}H^{9}O^{9}$ ist die als Versüssungsmittel werthvollste Zuckerart und findet sich in allen süssen Pflanzensäften vor, die keine oder nur wenig freie Säure enthalten, in grösster Menge (gegen 21 % vom Safte) im Zuckerrohr, daher auch der Name, und in der Runkelrübe (10—12 % vom Safte). Er bildet grosse Krystalle, nämlich geschobene vierseitige oder unregelmässige sechsseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen, gewöhnlich um einen als Mittelpunkt dienenden Stab oder Faden traubenförmig agglomerirt (Candiszucker), welche bis 100° erhitzt nichts an Gewicht verlieren, daher

kein Krystallwasser enthalten. Wird aber eine Lösung von Rohrzucker mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd und dann mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Austrocknen im luftverdünnten Raume der Formel $2PbO, C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht, durch vorsichtiges Erwärmen bis 160° aber noch ein 1 Aequiv. Wasser abgiebt und zu $2PbO, C^{12}H^{9}O^{9}$ wird. Aus beiden Verbindungen kann, nachdem sie in Wasser suspendirt worden, mittelst Schwefelwasserstoffs der Zucker mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden werden.

Der Rohrzucker ist in Wasser sehr löslich, auch löslicher in wässerigem Weingeist als Traubenzucker, dagegen unlöslich in absolutem Weingeist, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzin. Die wässerige Lösung schmeckt sehr süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab, und zwar viel stärker als die des krystallisirten Traubenzuckers, reducirt erst nach längerem Erhitzen das Kupferoxydhydrat aus alkalischer Lösung zu Kupferoxydul, wird durch Alkalien nur langsam (Prüfung des Farinzuckers auf Traubenzucker), durch Säuren schnell verändert, und zwar zunächst in einen dem Fruchtzucker ähnlichen unkrystallisirbaren Zucker (invertirter Zucker), ein Gemenge von Dextrose und Levulose, dessen Ablenkungsvermögen nach Links vorherrscht, welcher, wie dieser, aber erst nach viel längerer Zeit in Krümelzucker übergeht. Soll daher ein Pflanzensaft auf seinen Gehalt an Rohrzucker quantitativ geprüft werden, so kann dies zwar ebenfalls mittelst der oben erwähnten alkalischen Kupferoxydlösung geschehen, doch muss der Zucker vorher durch Kochen der verdünnten Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, oder besser Kleesäure, in Traubenzucker übergeführt werden, und ist dabei zu beachten, dass 180 Gewichtstheile wasserleerer Traubenzucker 171 Gewichtstheilen trockenem Rohrzucker entsprechen. — Ein durch längere Zeit unter gewöhnlichem Luftdrucke unterhaltenes Sieden einer wässerigen Rohrzuckerlösung ruft, obwohl allerdings viel langsamer, eine ähnliche Veränderung des Zuckers hervor, wie Säuren, wie sich am besten mittelst eines hierzu geeigneten Polarisationsinstruments erkennen lässt, indem nämlich hierbei das Drehungsvermögen nach Rechts allmälig abnimmt, null wird und endlich nach Links überspringt. Diese Umwandelung des Zuckers unter dem Einflusse der Wärme ist quantitativ um so bedeutender, je concentrirter die Lösung, je höher daher deren Siedepunkt, daher der Nutzen der sogenannten Vacuumpfannen in den Zuckerfabriken, indem in diesen die Zuckerlösung sich bei weit niederen Temperaturen verkochen lässt, als unter gewöhnlichem Luftdrucke. Dieser unkrystallisirbare Zucker, worin der Rohrzucker unter den eben angedeuteten Verhältnissen sich umwandelt, wird auch Schleimzucker oder auch Syrupzucker genannt, und ist vielleicht mit dem Fruchtzucker identisch; er macht die Hauptmasse des sogenannten braunen Syrups aus. Letzterer kommt aber im Handel nicht selten mit Runkelrübenmelassen betrügerischerweise verfälscht vor. Dieses kann aber sehr leicht an dem bedeutenden Salzgehalt erkannt werden, welcher sich ergiebt, wenn der Syrup mit dem vierfachen Gewichte höchst rectificirten Weingeistes vermischt wird. Der Zucker löst sich auf, die Salze (schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Alkalien) bleiben grösstentheils zurück. — In Berührung mit Hefe geht die Rohrzuckerlösung unter Aneignung von Wasser zunächst ebenfalls in diesen selben Schleimzucker, dann in die weinige Gährung über. Mit den Chlorkalimetallen bildet der Rohrzucker krystallisirbare Verbindungen, welche aber sehr zerfliesslich sind, was bei den ähnlichen Verbindungen des Traubenzuckers nicht der Fall ist, und deren Entstehen, wenn die Pflanzensäfte reich sind an alkalischen Chlorüren, bei der Zuckergewinnung einen grossen Verlust an Zucker nach sich zieht. Sie bleiben in den Melassen zurück und machen dieselben natürlicherweise als Versüssungsmittel unbrauchbar. In neuerer Zeit hat man diese salzhaltigen Melassen, welche besonders in den Rübenzuckerfabriken in grosser Menge gewonnen werden, zur Branntweinbereitung, und die zurückbleibende Schlempe zur Pottaschebereitung benutzt. — Mit vielen anorganischen Basen geht der Rohrzucker Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Kalk und Baryt. Hierauf und auf den grösseren Widerstand, welchen der Rohrzucker dem zersetzenden Einflusse der alkalischen Basen entgegensetzt, und auf die Unlöslichkeit einer der Barytverbindungen gründet sich eine in Vorschlag gebrachte Abscheidungsweise des Rohrzuckers aus Runkelrübensaft.

Prüfung des Rohrzuckers auf Traubenzucker.

Schleimzucker.

Milchzucker. Der Milchzucker (Lactose) $HO,C^{12}H^{11}O^{11}$, zunächst durch seine Abstammung von den vorhergehenden Zuckerarten wesentlich verschieden, findet sich in der Milch der Säugethiere, auch im Hühnerei vor und wird aus den Molken, der nach Abscheidung des Käses und der Butter zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit, durch Abdampfen krystallisirt erhalten, und kommt im Handel in Form von mehr oder weniger grossen dichten, flachen oder traubigen weissen krystallinischen Massen vor. Die Krystalle verlieren bei 130° C. 5 % an Gewicht, der Rückstand hat die Zusammensetzung $C^{12}H^{11}O^{11}$, geht aber mit Wasser in Berührung wieder in $HO,C^{12}H^{11}O^{11}$ über. Er löst sich in 6 Theilen kaltem und 2 siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung schmeckt nur schwach süss, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab, reducirt das Kupferoxydhydrat bei Gegenwart eines Alkali's schnell zu Oxydul, doch sind hierbei die quantitativen Verhältnisse von denen beim Traubenzucker abweichend. Während nämlich 1 Aequivalent Traubenzucker 10 Aequivalente Kupferoxyd reducirt (vgl. S. 199), werden durch 1 Aequivalent Milchzucker deren nur 7 reducirt. Beim Erwärmen der Milchzuckerlösung mit einem Zusatze von etwas verdünnter Schwefelsäure wird der darin enthaltene Zucker schnell in Trauben- oder vielleicht Schleimzucker verwandelt, und die Lösung zeigt nun, nach vorgängiger Abstumpfung der Säure, gegen eine alkalische Kupferlösung dasselbe quantitative Verhalten wie Traubenzucker. Diese Umwandelung wird daher zunächst vorgenommen, wenn der Zuckergehalt einer Molke mittelst der Fehling'schen Probeflüssigkeit festgestellt werden soll. Der Zuckergehalt der Milch schwankt zwischen 3½ und 5¼ %. — Durch Salpetersäure wird der Milchzucker zunächst in Schleimsäure ($HO,C^{6}H^{4}O^{7}$), die, wie schon erwähnt (S. 198) mit der Zuckersäure isomer ist, davon aber wesentlich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser unterschieden ist, und darauf in Oxalsäure verwandelt. Mit Kochsalz geht der Milchzucker keine Verbindung ein. — In der wässerigen Milchzuckerlösung wird durch Hefe unmittelbar keine weinige Gährung hervorgerufen, wohl aber nach längerer Zeit bei grossem Uebermaasse an Hefe. Käse oder auch Kleber rufen Milchsäurebildung hervor (vgl. § 154).

---

Seltnere Zuckerarten. § 114. Ausser in den im Vorhergehenden beschriebenen sehr verbreiteten selbstständigen Formen, und noch einigen anderen von viel beschränkterem Vorkommen (z. B. Mykose, von Mitscherlich aus dem Mutterkorn abgeschieden, Melezitose, von Berthelot in der Manna von Briançon, einem Exsudate des Lärchenbaums, und Trehalose, von demselben Chemiker in einer aus der Türkei abstammenden Manna entdeckt), kommt in manchen Pflanzen auch Zucker im Zustande eigenthümlicher Verbindung vor, nämlich als Bestandtheil gewisser organischer Zusammensetzungen, in denen derselbe theils als Anhydrid = $C^{12}H^{10}O^{10}$, theils als Saccharid = $C^{12}H^{9}O^{9}$ die Stelle eines Paarlings einnimmt. Man hat diese Zusammensetzungen Glycoside genannt. Der Zucker in ihnen kann durch den Geschmack nicht wahrgenommen werden, vielmehr schmecken sie mehrentheils bitter, wohl aber, wenn sie mehr oder weniger längere Zeit mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht werden, die Flüssigkeit dann nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali mit Hefe versetzt, oder mit Kupfervitriollösung geprüft, oder endlich der Pettenkofer'schen Gallensäureprobe*) (vgl. § 172) unterworfen wird. Bei dieser Spaltung werden mehrentheils auch Wasserelemente aufgenommen, und der abgeschiedene Zucker tritt stets als Glycose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) auf. — Es gehören zu den Glycosiden ausser der Mehrzahl der sogenannten Bitterstoffe noch manche andere organische Producte, so gewisse organische Basen (z. B. Solanin), gewisse Harze (z. B. Jalapenharz und Scammoniumharz) u. s. w. Manche zu den Bitterstoffen gehörende Glycoside, z. B.

Gepaarte zuckerhaltige Verbindungen.

Amygdalin, Salicin, Populin, Phlorhizin, Arbutin, Aesculin, Digitalin, sind als Bestandtheile arzneilich angewandter Pflanzentheile von besonderem pharmaceutischen Interesse, ausserdem aber auch durch die mannigfaltigen Umwandelungen, welche sie unter der Einwirkung chemischer Agentien erleiden, merkwürdig und sollen daher auch hier beispielsweise näher besprochen werden, mit Ausnahme jedoch des Amygdalins, welches wegen seiner Beziehung zur Blausäure im Zusammenhange mit dieser näher erörtert ist (vgl. § 196).

*) Behufs Vornahme dieser Probe giebt man etwas von der sauren Flüssigkeit in einen Reagircylinder, löst ein wenig trockener gereinigter Ochsengalle darin auf und lässt nun langsam rein concentrirte Schwefelsäure hinzufliessen, wobei man zeitweilig den Cylinder in heisses Wasser taucht — bei vorhandenem Zucker färbt sich die Mischung violettroth.

Das Salicin ist in allen bitter schmeckenden Weidenrinden (daher der Name), in der Pappelrinde und nach Wöhler auch im canadischen Bibergeil enthalten, wird aber vorzugsweise aus den ersteren gewonnen. Zu diesem Behufe wird die gröblich zerstossene Rinde (besonders von *Salix Helix*) in einer irdenen Zuckerhutform durch Verdrängung mit destillirtem Wasser ausgezogen, der Auszug wird concentrirt, dann mit Bleioxydhydrat bis zur Entfärbung digerirt, darauf filtrirt. Das Filtrat wird behufs der Entfernung des zurückgebliebenen Bleioxyds zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit einer Lösung von Schwefelbaryum ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt und endlich zur Krystallisation verdunstet. Salicin.

Es bildet kleine, weisse, spiessige, perlmutterglänzende Krystalle, ist geruchlos, von sehr bitterem weidenrindeähnlichen Geschmacke, schmilzt bei 120° C., wird dann gelb und verkohlt. Es löst sich in 14 kaltem, viel mehr in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Die wässrige Lösung ist neutral, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Links, wird durch kein Reagens getrübt; concentrirte Schwefelsäure schnell zugefügt, bringt darin eine carmoinsinrothe Färbung hervor. Diese letztere Reaction, welche übrigens den meisten Glycosiden eigenthümlich ist, ist so ausgezeichnet, dass sie noch mit einer Salicinlösung stattfindet, welche $^1/_{600}$ Salicin enthält, daher auch als ein Mittel benutzt werden kann, um ohne weitläufige Versuche zu bestimmen, ob eine Weiden- oder Pappelrinde salicinhaltig ist oder nicht. Man kocht zu diesem Behufe 10 Grm. von der frischen Rinde mit Wasser aus, fällt das Decoct mit Bleiessig, dann mit Schwefelwasserstoff, filtrirt jedesmal und prüft das letzte Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure. — Concentrirte Salpetersäure mit Salicin erwärmt (1 Theil Salicin und 9 Theile Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewicht) verwandelt es in Nitropikrinsäure (Trinitrocarbolsäure vgl. d. A.), Kohlensäure und Oxalsäure. Chlor in eine Salicinlösung geleitet, ruft die successive Bildung von drei verschiedenen Producten hervor, in welchen 1, 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff durch eben so viel Aequivalente Chlor substituirt sind.

Das bei + 100° getrocknete Salicin enthält in 100 Theilen 55,49 Kohlenstoff, 6,38 Wasserstoff und 38,13 Sauerstoff, was der empirischen Formel $C^{26}H^{18}O^{14}$ entspricht. Es muss aber zunächst als eine gepaarte Verbindung von Zucker und Saligenin ($C^{12}H^{10}O^{10} + C^{14}H^{8}O^{4}$) betrachtet werden, insofern es unter dem Einflusse gewisser Fermente (Synaptas) und chemischer Agentien (verdünnte Mineralsäure) in diese beiden Körper oder deren Umwandelungsproducte zerfällt, welche letztere je nach der Art des einwirkenden Agens entweder isolirt oder mit einander gepaart (so im Helicin und Helicoïdin) auftreten.

Das Saligenin, $C^{14}H^{8}O^{4}$, wird isolirt gewonnen, indem man 50 Theile fein zerriebenes Salicin in 260 Theile Wasser vertheilt, 3 Theile Synaptas oder Emulsin zufügt, das Ganze 12 Stunden lang einer Temperatur von 40° aussetzt, darauf bis zum Sieden erhitzt und siedendheiss filtrirt. Während des Erkaltens scheidet sich das Saligenin in kleinen rhombischen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es ist in Aether und Weingeist leicht löslich, in 15 kaltem, fasst in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser löslich. Die Lösung färbt Eisenoxydsalze blau. Durch Erhitzen bis 140°, ebenso durch Einwirkung von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von 2 Aequivalenten Wasserelementen in Saligenin.

Saliretin.

eine harzähnliche, im Wasser unlösliche Substanz, Saliretin genannt, = $C^{14}H^{6}O^{2}$ (Salicin giebt unter gleichen Einflüssen nebenbei Zucker) übergeführt. Das Saliretin ist mit ätherischem Mandelöl isomer. Lässt man begrenzte Mengen oxydirender Agentien (Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure) auf Saligenin oder auch unmittelbar auf Salicin einwirken, so wird das Saligenin zu Wasser und einer öligen Substanz oxydirt (nämlich: $C^{14}H^{8}O^{4} + 2O = 2HO + C^{14}H^{6}O^{4}$), welche mit dem Benzoësäurehydrat isomer ist und sehr verschiedene Benennungen erhalten hat. Man hat sie Spiraeaöl genannt, weil sie zuerst von Pagenstecher (1832) aus den Blüthen der *Spiraea Ulmaria* dargestellt, späterhin auch in mehreren anderen krautartigen Spiräen nachgewiesen wurde. In Beziehung auf ihr Verhalten als Säure ist sie auch Spiraeasäure, spirige Säure, spiroylige und salicylige Säure, und weil sie ausserdem auch ganz einem Aldehyd ähnlich sich verhält Salicylaldehyd genannt worden. Noch andere Benennungen sind Salicylwasserstoff, Salicylhydrür, Salicylöl. — Mit Kalihydrat bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, wird das Saligenin unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Salicylsäure übergeführt, nämlich $C^{14}H^{8}O^{4} + KOHO = 4H + KOC^{14}H^{5}O^{5}$. Man kann zur Darstellung der Salicylsäure auch direct Salicin mit schmelzendem Kalihydrat behandeln (vgl. ferner § 133. B. am. Schlusse).

Helicin und Helicoïdin.

Das Helicin ist eine gepaarte Verbindung aus Zucker und salicyliger Säure und entsteht durch Einwirkung von mässig verdünnter Salpetersäure (specif. Gewicht = 1,165) auf Salicin. Es bleibt nämlich die unter solchen Verhältnissen aus dem Saligenin entstehende salicylige Säure mit dem Zucker, mit welchem das Saligenin zu Salicin vereinigt war, verbunden. Wird die Salpetersäure noch verdünnter angewandt, so entgeht ein Theil des Saligenins der Umwandelung in salicylige Säure und bleibt mit dem entstandenen Heliciu verbunden. Man erhält auf diese Weise eine dreifach gepaarte Verbiudung aus Saligenin, salicyliger Säure und Zucker, welche Helicoïdiu genannt wird. Helicin und Helicoïdin erleiden unter dem Eiuflusse von Synaptas Spaltungen, welche denen des Salicins entsprechen. Chlor und Brom veranlassen die Bildung vou chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten der salicyligen Säure, welche die Stelle der letzteren in der complexen gepaarten Verbiudung beibehalten.

Populin.

Populin ist nebst Salicin in der Rinde und den Blättern der Pappel (*Populus tremula*) enthalten. Nachdem man den wässrigen Auszug der Rinde mit Bleiessig gefällt hat, entfernt man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, verdunstet, filtrirt durch Thierkohle, lässt das Salicin auskrystallisiren und neutralisirt dann die saure Mutterlauge durch kohlensaures Kali. Das Populin fällt nun nieder und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es krystallisirt in seidenglänzenden feinen Nadeln, schmeckt bittersüsslich, löst sich in 2000 Theilen kaltem, viel reichlicher in siedendem Wasser und Weingeist und in verdünnten Mineralsäuren, aus welchen letzteren Lösungen es durch Alkali gefällt wird. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin; durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren liefert es Zucker, Saliretin und Benzoësäure; mit kalter Salpetersäure von 1,3 behandelt, liefert es unter Austritt von 2 Aequivalenten Wasserstoff eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure mit Helicin (salycilige Säure + Zucker), welche Benzohelicin genannt wird, und in der That auch beim Kochen mit Magnesiahydrat und Wasser in Benzoësäure und Helicin zerfällt, bei der Behandlung mit stärkeren Alkalien dagegen, und ebenso mit verdünnten Mineralsäuren in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker sich spaltet. Aus allem diesen geht hervor, dass Populin eine weitere gepaarte Verbindung von Salicin mit Benzoësäureanhydrid ist = $C^{26}H^{18}O^{14}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

Phlorhizin.

Das Phlorhizin wird mittelst schwachen Weingeistes aus der Wurzelrinde (daher der Name) des Aepfelbaumes und anderer Species derselben Familie ausgezogen. Es bildet feine, farblose, seidenglänzende Nadeln, ist in Weingeist, Aether und kochendem Wasser sehr löslich, viel weniger dagegen in kaltem (1 : 1000), schmeckt bittersüsslich. Die concentrirte Auflösung oder auch die trockenen Krystalle werden durch Chlorkalklösung intensiv orange, durch Eisenoxydlösung braunroth, beim Erwärmen damit violett gefärbt. Die empirische Formel für die Zusammensetzung des krystallisirten Phlorhizins ist $4HO, C^{42}H\ O^{20}$. Durch mehrtägige Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker und Phloretin ($C^{30}H^{14}O^{10}$), ein süssschmeckender, in Wasser sehr wenig löslicher, krystallisirbarer farbloser Stoff. Mit Wasser befeuchtet und der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak ausgesetzt, absorbirt das Phlorhizin Sauerstoff und Ammoniak und verwandelt sich, unter gleichzeitiger Bildung

von secundären Producten, in Phlorhizeïn (nämlich: $C^{42}H^{24}O^{20} + 2NH^{3} + 6O = C^{42}H^{30}N\,O^{26}$), welches in Wasser für sich allein mit rother, in ammoniakalischem Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Die Lösung wird unter dem Einflusse desoxydirender Körper entfärbt, nimmt aber an der Luft die blaue Farbe wieder an.

Arbutin. Wird die wässerige Abkochung der Blätter der Bärentraube (*Arctostaphylos Uva Ursi*) mit Bleizuckerlösung gefällt und die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigen Bleioxyd befreit und dann zur Syrupsdicke verdunstet, so scheidet sich das Arbutin in sternförmig gruppirten Prismen aus. Es ist farb- und geruchlos, von bitterm Geschmack, in kochendem Wasser sehr, in kaltem weniger löslich, in Weingeist ebenfalls löslich, sehr wenig in Aether. Die Lösungen reagiren neutral, werden durch Metallsalze nicht gefällt und geben mit schwefelsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Kali eine dunkelblaue Lösung, aus welcher in der Wärme kein Kupferoxydul sich ausscheidet. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $HO,C^{24}H^{16}O^{14}$ (Strecker). Mit Wasser und Emulsin in Berührung und ebenso beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Wasserelementen in Traubenzucker und Arctuvin ($C^{12}H^{6}O^{4}$), welches nach Strecker mit dem Hydrochinon identisch ist. Arbutin. Arctuvin.

Aesculin findet man in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum*), daher der Name. Behufs seiner Gewinnung wird die Abkochung der Rinde mit Bleizuckerlösung gefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, dann nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Krystallisation verdunstet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, von schwach bitterm Geschmacke, in 600 kaltem, viel reichlicher in kochendem Wasser löslich; von kochendem Weingeiste bedarf es 24 Theile zur Lösung, in Aether ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist bei durchfallendem Lichte farblos, bei auffallendem Lichte ist sie schwach blau gefärbt und schillernd; und diese Erscheinung ist selbst noch bemerkbar, wenn ein Theil Aesculin in 1½ Million Theilen Wasser gelöst ist, daher auch der frühere Name Polychrom (auch Schillerstoff); Säuren heben die Erscheinung auf, Alkalien rufen sie wieder hervor. Die Zusammensetzung des bei + 100° getrockneten Aesculins entspricht der empirischen Formel $C^{42}H^{24}O^{26}$, aus seinem Verhalten gegen Fermente und gegen verdünnte Säuren geht aber hervor, dass es Zucker als Paarling enthält, denn es zerfällt mit diesen in der Wärme digerirt in Zucker und einen anderweitigen krystallirsirbaren Stoff. welcher Aesculetin genannt worden ist, und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $2HO,C^{18}H^{4}O^{6}$ entspricht. Es bildet farblose Krystallblättchen oder Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, reichlich in alkalihaltigem Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer Säure unter Ausscheidung des unveränderten Aesculetins wieder farblos wird. Aesculin.

Digitalin. Neuere Versuche haben den arzneilich wesentlich wirksamen Bestandtheil des Fingerhuts (*Digitalis purpurea*) ebenfalls als Glycosid erkennen lassen und solche Beschaffenheit in der That auch durch das Zutreffen der Trommer'schen und der Pettenkofer'schen Reaction nachgewiesen. Von neueren Pharmakopöen haben Ph. Germ. (1865), Austr., Gall. und Brit. das Digitalin aufgenommen. Die erstere schrieb kein Bereitungsverfahren vor. die zweite (Ph. Austr.) lässt das von deutschen Fabriken in den Handel gebrachte Präparat einer Reinigung mittelst Chloroform unterwerfen und sagt von dem also gereinigten Digitalin, dass es eine halbweiche, in dünnen Schichten durchsichtige, gelbbraune, in Wasser, Weingeist und Chloroform vollständig lösliche Masse von lange haftendem, sehr bitteren Geschmack und neutraler Reaction sein solle. — Ph. Gall. giebt eine ausführliche Bereitungsvorschrift, ebenso Ph. Brit., welche im Wesentlichen das von Wittstein angegebene Verfahren (Anleitung z. Darstellung und Prüf. chem. und pharm. Präparate. S. 324) vorschreibt. Das Präparat ist, wie das französische, in Wasser sehr wenig (etwa $^{1}/_{2000}$) löslich. — Die Bereitungsvorschrift der Ph. Gall., welche ursprünglich von Homolle und Quevenne herrührt, ist neuerdings von Lefort folgendermaassen modificirt worden. Digitalin.

Man übergiesst in einem Kolben 1000 Grmm. gepulverte Digitalisblätter mit einer Mischung aus je 1 Liter Weingeist von 86% und Wasser, lässt 24 Stunden

bei einer Temperatur zwischen 40 und 50° C. maceriren, leert hierauf den Inhalt des Kolbens in einen Verdrängungsapparat aus und verdrängt mit derselben Mischung aus Weingeist und Wasser, bis das Abfliessende farb- und geschmacklos sich zeigt. Der gesammte Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, die Flüssigkeit von dem Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei der Ueberschuss des Bleies mit dem Reste des Farbstoffs abgeschieden wird und endlich nochmals filtrirt. Die Niederschläge werden jedesmal mit demselben wässerigen Weingeist ausgesüsst. Von dem zuletzt gewonnenen Filtrat wird nun der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand hierauf im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft, zu diesem Reste eine Lösung von Gerbsäure in Ueberschuss gegeben und das Ganze durch 12 Stunden sich selbst überlassen. Das am Boden der Schaale in Gestalt einer braunen harzigen Masse angesammelte gerbsaure Digitalin wird nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit einige Male mit lauem Wasser abgewaschen, darauf mit nahehin seinem gleichen Gewichte fein gepulverter Bleiglätte innig zerrieben, das Gemenge im Wasserbade eingetrocknet und die trockene Masse schliesslich mit Weingeist von 86% ausgezogen. Die etwas gelbgefärbt weingeistige Lösung wird behufs vollständiger Entfärbung mit Thierkohle digerirt, darauf filtrirt und in gelinder Wärme verdunsten gelassen. Hierbei scheide sich nun ein Theil des Digitalins als unlösliches Digitalin krystallinisch aus, während ein anderer Theil als lösliches Digitalin in der Mutterlauge zurückbleibe und durch Ausschütteln mit Chloroform daraus ausgezogen werden könne. Die Chloroformlösung wird in gelinder Wärme abgedunstet und der Rückstand unterhalb einer Glasglocke über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet.

Das krystallinische Digitalin hat nach der Analyse von Lebaigne eine den Verhältnissen $C^{10}H^{8}O^{6}$ entsprechende Zusammensetzung. Es ist in Chloroform in jedem Verhältnisse, in 12 Th. höchstrectificirtem Weingeist löslich. Weingeistfreier Aether löst nur Spuren, ebenso Benzin. Wasser nimmt selbst in der Siedehitze nur sehr wenig davon auf, nimmt aber nichtsdestoweniger einen stark bittern Geschmack an. Conc. Schwefelsäure löst es mit grüner Färbung, welche durch Bromdämpfe in Johannisbeerroth, aber auf Zusatz von Wasser wieder in Grün übergeht. Salpetersäure löst es anfangs ohne Färbung, die Lösung wird aber allmälig gelb und behält auch beim Verdünnen mit Wasser diese Farbe bei. Salzsäure löst es mit gelbgrünlicher Farbe, welche allmälig in Smaragdgrün übergeht. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet es sich in harzähnlicher Form wieder ab (C. A. Nativelle). Mit der sauren Flüssigkeit lassen sich nun die obigen Zuckerreactionen leicht hervorbringen. — (In Betreff der neueren Untersuchungen vgl. Wiggers' Jahresb. 1873. S. 48, 351 u. ff.)

---

Das Pikrotoxin, der giftige Bitterstoff der sogenannten Kokkelskörner (die Samenkerne von *Menispermum Cocculus*) gehört den Glycosiden nicht an, obwohl es allerdings aus Fehling'scher alkalischer Kupferlösung in der Wärme Kupferoxydul abscheidet, doch mit Gallensäure und conc. Schwefelsäure die Pettenkofer'sche Reaction nicht giebt (vgl. Handb. der ger.-chem. Analyse der chem. Gifte. 1873. S. 240).

Uneigentliche Zuckerarten.

§ 115. Noch giebt es mehrere uneigentliche Zuckerarten, Saccharoïde, d. h. Körper, welche nur bezüglich ihres süssen Geschmackes mit dem Namen Zucker bezeichnet werden, in ihrer quantitativen Zusammensetzung und ihren übrigen Eigenschaften aber wesentlich davon abweichen. Namentlich enthalten sie eine überwiegende Menge Wasserstoff, sind also keine Kohlehydrate, und gehen nicht in die weinige Gährung über. Von den dahin gehörenden Substanzen sind einige wegen ihres Vorkommens in arzneilichen vegetabilischen Stoffen von pharmaceutischem Interesse, so der Mannazucker, der Wurzelzucker und der Eichelzucker.

Der Mannazucker oder Mannit, = $C^{12}H^{14}O^{12}$ oder $2HO, C^{12}H^{12}O^{10}$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich aber hauptsächlich in dem Safte von *Ornus europaea* und *rotundifolia,* welcher freiwillig aus dem Stamme ausfliesst und im eingetrockneten Zustande die officinelle Manna ausmacht, worin ungefähr $^5/_6$ Mannit enthalten ist. Der Mannazucker entsteht auch aus dem gewöhnlichen Zucker bei der sogenannten schleimigen Gährung, und findet sich daher zuweilen im gegohrenen Safte der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und des Spargels vor, ebenso auch aus dem Invertzucker durch Einverleibung von Wasserstoff, indem man dessen wässerige Lösung zunächst durch einen Zusatz von Alkali schwach alkalisch macht und darauf Natriumamalgam allmälig zugiebt. — Am leichtesten und reinsten erhält man ihn aus der *Manna canellata,* wenn man diese mit kochendem starken Weingeist auszieht. Beim Erkalten der filtrirten Auflösung sondert er sich, da er im kaltem Weingeiste nur wenig löslich ist, in nadelförmigen Krystallen aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wässriger Lösung reinigt. Das Mannit ist in 5 kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser löslich, die Lösung geht mit Hefe nicht in weinige Gährung über, ist ohne Einfluss auf das polarisirte Licht, vermittelt zwar die Lösung des Kupferoxydhydrats in alkalischer Lauge, reducirt es aber nicht zu Oxydul. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Schwärzung aufgenommen, durch mässig concentrirte Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt, durch concentrirteste Salpetersäure in eine explodirende Nitroverbindung (Nitromannit vgl. d. A.) übergeführt. — Durch allmäliges Erhitzen bis auf 200° schmilzt Mannit, verliert 2 Aequivalente Wasserelemente in der Form von Wasser und geht in einen neuen Körper über, welcher Mannitan (vielleicht Mannitanhydrid) genannt worden. Dieses ist eine süsse, syrupige, in Wasser und Weingeist sehr lösliche Substanz, welche bei längerer Berührung mit Wasser wieder zu Mannit wird. Mannit.

Der Wurzelzucker oder das Glycyrrhicin, = $C^{16}H^{12}O^6$, ist in vielen Wurzeln, besonders aber in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) und dem daraus bereiteten Lakritzensafte enthalten. Es wird erhalten, wenn man eine Abkochung der Wurzel mit mässig verdünnter Schwefelsäure fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit starkem Weingeist auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, oder wenn der wässerige Auszug mit Bleiessig gefällt, der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Abdampfrückstand wiederholt mit starkem Weingeist ausgezogen wird. Nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt das Glycyrrhizin in Gestalt einer amorphen gelben Masse zurück, welche zerrieben ein hellgelbes glänzendes Pulver darstellt. Es ist in Wasser, besonders kochendem, und in starkem Weingeist, nicht aber in Aether löslich. Die Lösung schmeckt widerlich süss, reagirt sauer. Es verbindet sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Zusammensetzungen, ist nicht gährungsfähig. (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. LIX. S. 221.) Glycyrrhizin.

Der Eichelzucker oder Quercit, $C^{12}H^{12}O^{10}$, findet sich, wie der Name andeutet, in den Früchten der Eiche. Behufs seiner Gewinnung wird die wässerige Abkochung zur Beseitigung der Gerbsäure mit Kalk behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit dann, um den gährungsfähigen Zucker zu entfernen, mit Hefe versetzt, ausgähren gelassen, endlich abermals filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Der Eichelzucker krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 235° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Er ist in Wasser und Weingeist löslich, er erleidet in wässeriger Lösung durch Fermente keine Veränderung, reducirt Kupferoxyd nicht zu Kupferoxydul, wird durch Schwefelsäure nicht geschwärzt, durch Salpetersäure in Kleesäure übergeführt, verbindet sich mit Baryt zu $BaO.C^{12}H^{12}O^{10}2HO$. Quercit.

Zu den uneigentlichen Zuckerarten gehört ebenfalls der sogenannte Oelzucker oder das Glycerin, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung genommen worden. Es ist wesentlich ein Product der Verseifung, daher im Zusammenhange mit dieser abgehandelt (vgl. § 127).

### *b)* Gummi.

Gummi. § 116. Die Gummiarten kommen ausschliesslich in Pflanzen vor, in deren Safte sie sich aufgelöst finden, und zwar in manchen in so grosser Menge, dass eine concentrirte Lösung davon aus gesprungenen oder verletzten Stellen der Rinde ausfliesst und an der Luft zu tropfenförmigen amorphen Massen eintrocknet, in welcher Form sie nun ohne weitere Vorbereitung in den Handel kommen und theils von der Gegend, theils von der Pflanze, woher sie abstammen, benannt werden. So liefern verschiedene Arten der Gattung *Acacia* das arabische und Senegalgummi, der Gattung *Cerasus* das Kirschgummi, der Gattung *Prunus* das Pflaumengummi, der Gattung *Astragalus* das Traganthgummi, deren specielle Verschiedenheiten wesentlich durch fremde, theils anorganische (besonders phosphorsaure Erdsalze), theils organische Einmengungen (besonders Stärkemehl), von denen sie entweder gar nicht oder nur höchst unvollkommen getrennt werden können, bedingt werden. Von ähnlicher Art sind auch die sogenannten Pflanzenschleime, welche in vielen Pflanzen den Hauptbestandtheil gewisser Theile derselben ausmachen, so der Samen von *Plantago Psyllium*, Flohsamen, *Pyrus Cydonia*, Quittenkörner, *Linum usitatissimum*, Leinsamen, der Wurzel von *Althaea offic.* und der Orchisarten, welche den Salep liefern u. s. w.

Pflanzenschleim.

Die wenigsten fremden Einmengungen enthält das sogenannte arabische Gummi, und es ist daher dieses am geeignetsten zur Darstellung von möglichst chemisch-reinem Gummi, was durch Auflösen in Wasser, Versetzen der filtrirten Lösung mit etwas Salzsäure und Fällen mit Weingeist geschieht. Das reine Gummi hat, bei $130^0$ getrocknet, die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}$, ist eine geruch-, geschmack- und farblose amorphe durchscheinende Masse von glasigem Bruche, in Wasser sehr löslich zu einer zähen, klebenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach Links ablenkt, durch Iodlösung keine Färbung erfährt, durch Weingeist in dicken weissen Flocken gefällt wird, die Auflösung des Kupferoxydhydrats in alkalischen Flüssigkeiten und dessen Reduction zu Oxydul nicht vermittelt, und, mit Hefe versetzt, nicht in weinige Gährung übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Gummi allmälig in Schleimzucker, durch Salpetersäure zunächst in Schleimsäure (S. 198), welche daher den Namen hat, dann in Kleesäure verwandelt. — Wesentlich verschieden vom natürlichen Gummi ist das Stärkegummi, wovon im folgenden Abschnitt die Rede ist.

### *c)* Stärkemehl.

Stärkemehl. § 117. Stärkemehl = $C^{12}H^{10}O^{10}$. Wenn man Kartoffeln auf einem Reibeisen zerreibt, den aus zerrissenen Zellen bestehenden Brei auf ein Sieb wirft und mit Wasser wäscht, so fliesst dieses anfänglich milchtrübe, dann heller und endlich ganz hell ab. — Macht man Weizenmehl zu einem steifen Teige an, bindet denselben in ein grobes Tuch und knetet ihn unter einem Wasserstrahl, so beobachtet man dieselbe Erscheinung, nur dauert es viel länger, bis man den Teig soweit ausgewaschen hat,

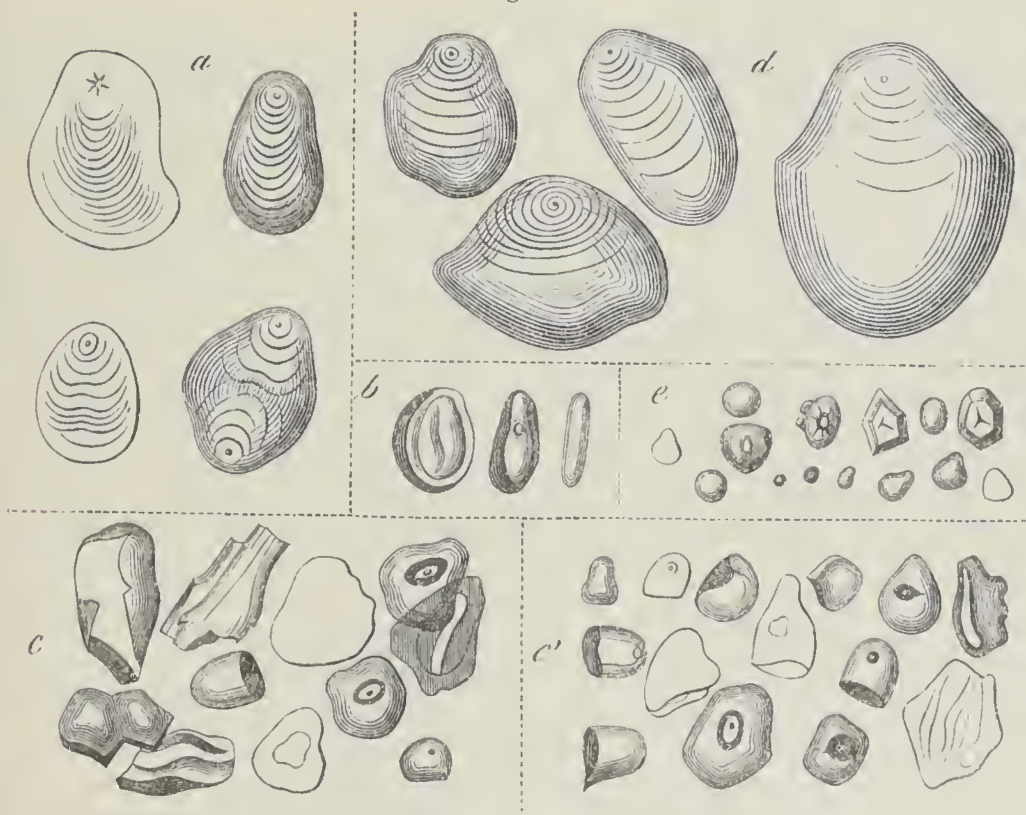
dass das Wasser zuletzt klar abfliesst. Aehnlich verhält es sich mit Erbsen, Bohnen, Linsen, unreifen Aepfeln, vielen Wurzeln, dem Mark der Palmen u. s. w. Lässt man die trübe Flüssigkeit ruhig stehen, so bildet sich bald auf dem Boden der Gefässe ein weisser Absatz, der nach längerem Stehen sich so fest zusammensetzt, dass die überstehende mehr oder minder klare Flüssigkeit ohne Mühe abgegossen werden kann. Der so erhaltene Bodensatz besteht nun im Wesentlichen aus dem, was man gewöhnlich Stärkemehl, Satzmehl, Amylum (von *α priv.* und *μύλος* Mühle, also ohne Mühle gewonnenes Mehl) nennt, welches zwar in den genannten Pflanzentheilen in ganz besonderer Menge sich vorfindet, ausserdem aber auch zu irgend einer Vegetationszeit keinem andern Theile irgend einer Pflanze fehlt.

Die nach dem Auskneten des Mehlteiges schliesslich in dem Tuche zurückbleibende klebrige Masse besteht im Wesentlichen aus der den vegetabilischen Proteïnstoffen angehörenden Substanz, welche mit dem Namen Kleber (Glutin) bezeichnet wird und bei der Verwendung des Mehls zur Brotbereitung eine wesentliche Rolle spielt (vgl. S. 212).

**Stärkemehl verschiedenen Ursprungs.**

Das Stärkemehl erscheint meistens in Gestalt mikroskopischer rundlicher oder ovaler Körner von sehr verschiedener Form und Grösse (vgl. Fig. 86), je nach der Pflanze, in welcher es vorkommt, zwischen $^1/_{600}$

Fig. 86.




und $^1/_{60}$ Linie (Kartoffelstärke) wechselnd. Diese Körper sind nicht gleichartig durch die ganze Masse, sondern sie werden durch schalenartig übereinander liegende Schichten gebildet, welche von Innen nach Aussen an Dichte und Festigkeit zunehmen. Im Innern, aber keineswegs immer im Centrum dieser Körner, und nur dem bewaffneten Auge sichtbar, zeigt sich ein dunkler Punkt, um welchen jene Schichtung geordnet ist: derselbe

wird durch eine kleine Höhle gebildet, welche bei dem unausgetrockneten Korn mit Flüssigkeit, bei dem völlig ausgetrockneten mit Luft gefüllt ist. Bei manchen Stärkemehlarten, besonders denen der Hülsenfrüchte, ziehen sich beim Austrocknen die innern sehr wasserreichen Schichten stark zusammen, zerreissen und die innere nun mit Luft erfüllte Höhle erscheint dann unregelmässig sternförmig (Fig. 87). Je nach ihrer Abstammung bieten die einzelnen Stärkemehlarten, wie schon erwähnt, in Bezug auf absolute Grösse und Form der einzelnen Körner, ferner rücksichtlich der verschiedenen Dicke und Cohärenz der einzelnen Schichten, des dadurch bedingten grösseren oder geringeren Widerstandes, welchen sie der auflösenden Wirkung gewisser Agentien, besonders alkalischer Flüssigkeiten, entgegensetzen, und endlich bezüglich der Quantität und Qualität der fremden proteïn-, fett- und wachsartigen Stoffe und Hülsenreste, welche sie einschliessen, gewisse constante Abweichungen untereinander dar, daher auch die unterschiedenen Benennungen: Kartoffelstärke, Fig. 86, *a*, Weizenstärke *b*, Sagostärke *c*, und *c′* Marantastärke oder Arrow-root, *d* Maisstärke, *e* Bohnenstärke, u. s. w., und die Möglichkeit, dass dieselben theils mikroskopisch, theils chemisch (verdünnte Alkalien, Salzsäure, Iodwasser) unterschieden werden können.

Fig. 87.



Lufttrockenes Weizenstärkemehl hält zwischen 12 bis 16 % Feuchtigkeit zurück, welche durch mehrstündiges Austrocknen im Wasserbade nicht vollständig ausgetrieben werden kann (über quantitative Bestimmung des Wassergehalts mittelst Weingeistes vgl. C. Scheibler i. Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft 1869. S. 170; ferner: Zeitschrift für anal. Chemie. · B. 8. S. 473).

Allgemeine Eigenthümlichkeiten des Stärkemehls.

Wie verschieden aber auch die berührten Verhältnisse sind, so werden doch die Stärkemehlarten im Allgemeinen, ausser durch die ähnliche organische Structur, im reinen Zustande noch durch den gemeinsamen Besitz folgender Eigenschaften charakterisirt: Mangel an Geruch und Geschmack, Unlöslichkeit in Weingeist und kaltem Wasser, Fähigkeit, mit heissem Wasser aufzuquellen und eine Mischung zu liefern, welche beim Erkalten kleisterartig gelatinirt und durch Berührung mit Iod eine dunkelblaue Färbung erhält. Durch eine bis 200° gesteigerte Erwärmung, ebenso durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers, und noch leichter, wenn die Kochung unter höherem Drucke, also bei einer 100° übersteigenden Temperatur stattfindet, oder wenn dem Wasser eine gewisse Quantität Mineralsäure oder Kleesäure zugesetzt worden, wird das Stärkemehl in Wasser vollkommen löslich (Amylin) und verliert die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren. Durch fortgesetzte Einwirkung derselben Mittel wird es endlich in eine gummige (Stärkegummi oder Dextrin) und zuletzt in eine zuckerige Substanz (Stärkezucker oder Glycose) übergeführt. Die anfangs dunkelblaue Färbung der Flüssigkeit durch Iodlösung wird allmälig violet, dann weinroth, bis zuletzt keine Reaction mehr stattfindet. Auch gegen den polarisirten Lichtstrahl zeigt sich eine allmälig umkehrende Wirkung. Unlösliche und lösliche Stärke und Dextrin haben qualitativ und quantitativ dieselbe Zusammensetzung, dagegen geht der Uebergang in Glycose unter Assimilirung von 2 Aeq. Wasserelementen vor sich. — Mässig verdünnte

Salpetersäure, mit Stärkemehl erhitzt, oxydirt es zunächst zu Zuckersäure, dann zu Oxalsäure; concentrirteste Salpetersäure verwandelt es in eine explosive Nitroverbindung (Xyloidin). Essigsäure ist ohne Wirkung, ebenso Ammoniak, dagegen machen verdünnte Auflösungen von Kali- und Natronhydrat das Stärkemehl aufquellen und lösen es endlich ganz auf, jedoch, wie schon erwähnt, eine Art leichter als die andere, so z. B. Kartoffelstärke in viel kürzerer Zeit als Weizenstärke, worauf sich auch eine Methode zur Erkennung einer Beimengung der ersteren zur letzteren oder auch zum Weizenmehl gründet.

Umwandelung des Stärkemehls durch Diastase.

Aehnlich der Wirkung der Wärme und verdünnter Mineralsäuren auf das Stärkemehl ist die Wirkung der Diastase, eines eiweissartigen, beim Keimen der Getreidearten aus dem Kleber sich bildenden Fermentkörpers, wovon 1 Theil im Stande ist, die Auflösung von 2000 Theilen Stärkemehl in Wasser und deren successive Umwandlung in Gummi und Zucker zu bewirken, und zwar bei einer Temperatur, welche 70⁰ nicht übersteigen darf. Im Malz (gekeimte und wiedergedarrte Gerste) ist diese Substanz (daher auch der Name **Maltin**) zu 1% enthalten. Rührt man daher Stärkemehl in nicht über 70⁰ erwärmten Malzaufguss ein, so wird die anfangs kleisterige Masse bald dünnflüssig, und die Flüssigkeit endlich süss (Malzsyrup). Es beruht hierauf die Anwendung und der Nutzen des Malzes bei der Branntwein- und Bierbereitung. Vgl. Chem. Centralbl. 1868. S. 1025 u. ff.

Stärkegummi.

Von den im Vorhergehenden erwähnten Umwandelungsproducten des Stärkemehls (lösliche Stärke oder Amylin, Stärkegummi oder Dextrin, Stärkezucker oder Glycose) hat Ph. Germ. 1872 das **Dextrin** (abgeleitet von *dexter*, in Bezug auf die bedeutende Ablenkung nach rechts, welche es in wässeriger Lösung auf den polarisirten Lichtstrahl ausübt) als officinelles Präparat aufgenommen und lässt es darstellen durch heisse Digestion von Kartoffelstärke mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure, welche letztere nach vollendeter Umwandelung, mittelst Jodtinctur erkennbar, mittelst kohlensauren Kalks wieder entfernt wird. Die geklärte und filtrirte Lösung wird schliesslich im Wasserbade verdunsten gelassen. Zerrieben bildet das reine Dextrin ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver, ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist; die wässerige Lösung ist neutral, erleidet durch Schwefelwasserstoffwasser weder Färbung noch Trübung, wird durch wässerige Jodlösung (vgl. S. 210) nicht gebläuet, höchstens nur schwach weinroth gefärbt in Folge eines geringen Rückhalts an löslicher Stärke, verhält sich gegen alkalische Kupferoxydlösung in der Kälte indifferent, beim Erwärmen jedoch reducirend, der Glycose, wovon es mehrentheils geringe Mengen enthält, ähnlich, nur langsamer. (Ueber die Darstellung reinen Dextrins und dessen Verhalten hat in neuerer Zeit **Barford** interessante Versuche angestellt, vgl. **Journ. f. prakt. Chemie.** N. Folge. B. VI. S. 334 und **Wiggers'** Jahresber. 1873. S. 369 u. ff.) — Für technische Zwecke wird unreines Dextrin in grossem Maassstabe bereitet durch Erhitzen von Stärke auf 160⁰ bis 200⁰ C. in eigenthümlichen Röstvorrichtungen und unter verschiedenen Namen, so **geröstete Stärke**, **Gommaline**, **Leiocom** (abgeleitet von den griechischen Wörtern *λεῖος*, glatt, und *κομόω*, putzen) wegen der Verwendung zum Appretiren der Gewebe, in den Handel gebracht. Auch Stärkezucker wird im Grossen bereitet und wird nicht selten betrügerischer Weise dem sogenannten Farinzucker, welchem er an Süssigkeit weit nachsteht, beigemischt. Man erkennt dies am besten mittelst Jodlösung, indem der Zuckerumwandlungsprocess sehr selten bis zum Aufhören aller Reaction, welche aber bei reinem, vom Zuckerrohr- oder Runkelrübenzucker abstammenden Farinzucker niemals eintritt, fortgeführt worden. — Der Malzsyrup ist ein Gemisch aus Stärkegummi und Stärkezucker.

———

Der Vorgang bei der Brotbereitung.

Kleberhaltiges Stärkemehl, wie z. B. alles Getreidemehl, erleidet, wenn es mit Wasser zu einem steifen Teig angerührt innerhalb einer mässigen Temperatur sich selbst überlassen wird, eine allmälige Umwandlung. Ein Theil wird durch die gährungerregende Wirksamkeit des Kleber zu Gummi und Zucker, welcher letztere alsbald wieder der weinigen Gährung verfällt, wobei durch das sich entwickelnde Kohlensäuregas ein Aufquellen (sogenanntes Gehen) der Masse veranlasst wird. Die äussere Luft, nun in die poröse Masse eindringend, ruft auf Kosten des Weingeistes die Bildung von Essigsäure hervor, zugleich entsteht auch Milchsäure und die Masse wird sauer. Man nennt sie nun Sauerteig. Wird der Teig, bevor die saure Gährung in merklicher Weise eingetreten oder so wie sie sich zu zeigen beginnt, mit frischem Mehl durchknetet, so beginnt in diesem von Neuem die Gummi- und Zuckerbildung, aber viel rascher, und darauf die weinige Gährung. Der Teig wird durch und durch porös und dies noch mehr, wenn er nun rasch einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wodurch gleichzeitig der grössere Theil des noch unverändert vorhandenen Stärkemehls zu Gummi wird. Auf dem Complex dieser Umwandlungen beruht die Brotbereitung und auf einzelnen derselben, wie schon erwähnt, die Bereitung des Stärkegummis, Stärkezuckers, die Bier- und Branntweinfabrikation.

---

Inulin.

Dem eigentlichen Stärkemehl nahe verwandt, damit auch in der Zusammensetzung qualitativ und quantitativ übereinstimmend, ist das Inulin (Alantstärke) und das Lichenin (Flechtenstärke). Das erstere ist besonders in den knolligen und fleischigen Wurzeln vieler Pflanzen aus der Familie der Compositen enthalten, so in der Wurzel von *Inula Helenium* (daher der obige Name), in den Knollen der Georginen (*Dahlia s. Georgina purpurina*), in den sogenannten Erdäpfeln (den knolligen Wurzeln von *Helianthus tuberosus*), in den Wurzeln von *Leontodon Taraxacum, Cichorium Intybus* u. s. w., und wird daraus in ähnlicher Weise wie das Stärkemehl aus den Kartoffeln gewonnen. Es ist ein zartes, weisses Pulver, geschmack- und geruchlos, von gleicher Zusammensetzung wie das wahre Stärkemehl, davon aber wesentlich durch sein Verhalten gegen heisses Wasser und gegen Iodlösung unterschieden. Es ist nämlich in kochendem Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löslich und scheidet sich, wenn das Kochen nicht allzulange fortgesetzt worden, beim Erkalten als körniges Pulver wieder ab. Durch Iodlösung wird es nicht blau, sondern gelb gefärbt. Durch Diastase wird es nicht verändert, geht aber bei lange andauerndem Kochen mit Wasser und weit schneller, wenn diesem etwas von einer Säure zugesetzt wird, in Gummi und Zucker über. —

Lichenin.

Lichenin oder Flechtenstärke nennt man die Intercellularsubstanz mancher Flechten, besonders aber des sogenannten isländischen Mooses (*Cetraria islandica*), welche beim Auskochen der Flechte mit Wasser aufgelöst wird und eine beim Erkalten gelatinirende Flüssigkeit (Moos-Gelée) liefert, indem die aufgelöste Stärke sich in einem sehr aufgequollenen Zustande abscheidet. Dadurch, dass man die heisse Lösung mit Weingeist vermischt, welcher die Flechtenstärke als einen farblosen Niederschlag ausfällt, während die meisten fremden Einmengungen, welche gleichzeitig mit der Stärke vom Wasser gelöst wurden, in Auflösung zurückbleiben, kann man die letztere ziemlich rein erhalten. Sie bildet nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen eine gelbliche, fast geschmacklose Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt, sich aber nicht löst. Von kochendem Wasser wird sie zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst, die nach dem Erkalten eine farblose, mehr oder weniger durchscheinende Gallert bildet. Zur Bildung einer ziemlich consistenten Gallert reicht 1 Th. Stärke auf 23 Th. Wasser aus. Durch lange andauerndes Kochen wird die gelatinirende Eigenschaft vermindert, indem hierbei eine allmälige Umwandlung in Gummi und Zucker vor sich geht. Ein Zusatz von Säure zum Wasser beschleunigt solche Umwandlung sehr. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Flechtenstärke zu Zucker- und Kleesäure. Von Kaliflüssigkeit wird sie leicht gelöst und aus solcher Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Iod färbt die wässerige Lösung der Flechtenstärke grün oder, wenn vollkommen rein, blau. — In neuerer Zeit hat Th. Berg das isländische Moos einer eingehenden Untersuchung unterworfen, dabei auch ein neues Verfahren zur Herstellung reinen Lichenins angegeben und nachgewiesen, dass letzterem die zuletzt angeführte

Reaction Iod gegenüber nicht zukommt, sondern dass dieselbe von einem anderweitigen Bestandtheile der genannten Flechte herrührt, womit das nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnene Lichenin stets behaftet ist. Dieser iodbläuende Stoff giebt mit Wasser eine nicht gelatinirende Lösung, ist in Betreff der Zusammensetzung mit dem Lichenin isomer, wird auch, wie dieses, durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure in Zucker übergeführt (vgl. Wiggers' Jahresb. 1873. S. 20 u. ff.).

### *d*) Zellensubstanz.

Die Zellensubstanz.

§ 118. Zucker, Gummi, Stärkemehl sind Inhaltbestandtheile der Pflanzenzellen; die eigentliche Substanz der letzteren aber, d. h. die Materie, woraus die eigentliche Zellenwand besteht, wird Zellensubstanz oder Cellulose genannt. Sie ist das allgemeinste Material für die pflanzlichen Elementarorgane, die Zellen, deren mannigfaltig gestaltete Verzweigung und Gruppirung zu grösserer, mehr oder weniger dichter Masse das Zellengewebe darstellt, welches ein unumgänglicher Bestandtheil aller Pflanzen und ihrer Theile ist, deren Skelett es bildet, deren Form es bestimmt und deren so verschiedenartige ökonomische und technische Verwendung zu den verschiedenen Holzarbeiten, zu Geweben und zu Papier es bedingt.

Deren Darstellung im reinen Zustande.

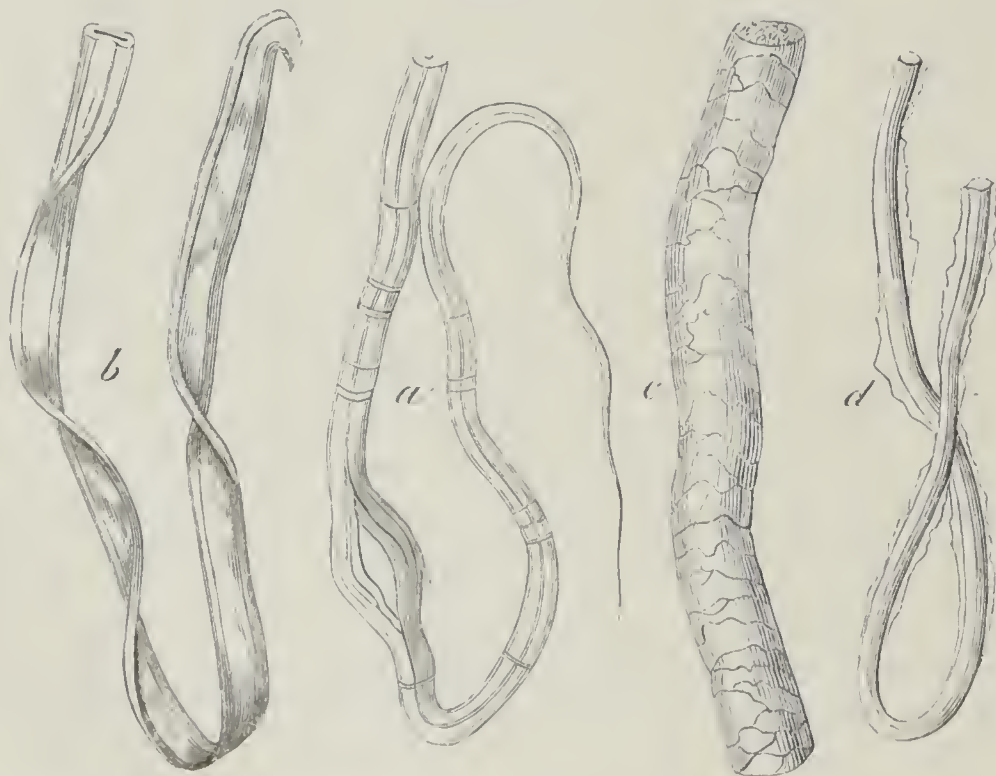
Die reine Cellulose, welche man am besten durch successive Behandlung von alter Leinwand, Baumwolle, Papier mit warmer verdünnter Kalilauge, kalter verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser, Weingeist und Aether, um alle an den Zellenwänden abgelagerten, fremden, anorganischen und organischen Materien zu entfernen, erhält, besteht in 100 Theilen aus 44,44 Kohlenstoff, 6,18 Wasserstoff und 49,38 Sauerstoff, was der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht und mit der Zusammensetzung des Gummis und Amylums übereinstimmt. Sie ist weiss, durchscheinend, zähe, biegsam und elastisch, quillt beim Feuchtwerden stark auf und zieht sich beim Austrocknen wieder zusammen, widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, sogar in der Wärme, wird aber durch eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Salmiakgeist allmälig zu einer klaren blauen Flüssigkeit aufgenommen, die sich, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, filtriren lässt. Uebersättigt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt ganz das Ansehen von feuchtem Thonerdehydrat besitzt und sich bei näherer Prüfung als zwar desorganisirte, aber in ihrer chemischen Natur nicht wesentlich veränderte Cellulose verhält (Schweizer).*) Ohne Verlust der organischen Structur kann die Cellulose überhaupt von keinem Lösungsmittel aufgelöst werden, wird aber von allen Flüssigkeiten durchdrungen, was für die Ernährung der Pflanzen von höchster Wichtigkeit ist. Durch Iodlösung (d. h. eine Auflösung von Iod in einer Lösung von Iodkalium) wird die Cellulose nicht gebläuet, wohl aber, wenn sie vorher mit Schwefelsäure, welche mit $^1/_4$ Wasser verdünnt ist, benetzt und dann die Iodlösung zugesetzt wird. Bei mikroskopischen Untersuchungen vegetabilischen Zellengewebes wird diese Reaction benutzt zur Erkennung und

Umwandelung der Cellulose durch Säuren.

*) Wie gegen die vegetabilische Faser verhält sich die ammoniakalische Kupferoxydhydratlösung auch gegen Seide und Wolle, beide werden ebenfalls aufgelöst, obwohl letztere etwas schwieriger. Eine ähnliche Auflösung von Nickeloxydulhydrat dagegen, welche Seide ebenfalls auflöst, ist auf Cellulose ohne Wirkung. (Schlossberger.)

Unterscheidung der Cellulose von andern stickstoffhaltigen Membranen, welche unter gleichen Verhältnissen nicht blau, sondern gelb gefärbt werden. Anstatt der Iodlösung nach vorgängiger Einwirkung von Schwefelsäure kann auch unmittelbar und mit grösserer Bequemlichkeit das Schulze'sche Reagens, eine Auflösung von Iod in concentrirtester Clorzinklösung, benutzt werden. In kalter concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung aller Erwärmung eingerührt, quillt die Cellulose, als welche zu diesem Versuche ungeleimtes weisses Druckpapier, mit Wasser ausgezogene weisse Leinwand, Baumwoll- oder gebleichte Flachsfaser, mit Wasser ausgezogene Sägespähne von leichtem, nicht harzigem Holze angewandt werden können, auf und wird mehr oder weniger schnell (die Baumwollenfaser z. B. viel schneller als die Leinfaser) zu einer homogenen Flüssigkeit gelöst unter Bildung von gewässerterer Schwefelsäure und einer gepaarten Schwefelsäure, sogenannter Holzschwefelsäure, welche mit allen Basen lösliche Verbindungen eingeht, daher mittelst kohlensauren Baryts leicht von ersterer getrennt werden kann. Mit Wasser verdünnt, zerfällt sie jedoch sehr bald in Schwefelsäure und Gummi, welches allmälig in Zucker (Schleimzucker) sich umwandelt. Dieselbe Gummi- und Zuckerbildung geht auch bei längerer Digestion von Cellulose mit mässig verdünnter Schwefelsäure vor sich. Ganz besonders merkwürdig ist aber die Veränderung, welche Cellulose in der Form von ungeleimtem Papier angewandt beim Eintauchen während einiger Secunden in ein Gemisch aus 1 Vol. conc. Schwefelsäure und $^1/_4$ Vol. Wasser erleidet. Das also behandelte Papier hält, nachdem es nachträglich mit reinem, dann mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen worden, keine Schwefelsäure zurück,

Fig. 88.




hat daher auch keine bemerkliche Gewichtsvermehrung erfahren, ist überhaupt in Betreff seiner Elementarzusammensetzung unverändert geblieben, dagegen aber, was seine physikalischen Eigenschaften anlangt, in eine dem

thierischen Pergament höchst ähnliche Substanz umgewandelt, welche daher auch mit dem Namen vegetabilisches Pergament bezeichnet wird (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. CXII. S. 243).

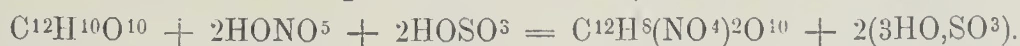
Unterscheidung der Lein-, Baumwollen-, Wolle- und Seidenfaser.

Die Thatsache, dass die Baumwollenfaser von der Schwefelsäure viel schneller zerstört und aufgelöst wird, als die Leinfaser, wird zur Unterscheidung beider und zur Erkennung des Vorkommens der ersteren in leinenen Geweben benutzt, sowie andererseits das verschiedene Verhalten der vegetabilischen und der thierischen Fasersubstanz gegen alkalische Flüssigkeiten, worin die erstere unlöslich ist, dazu dienen kann, Lein- und Baumwollen-Faser von Wollen- und Seidenfaser zu unterscheiden und in Stoffen, worin sie gemeinsam verwebt sind, zu erkennen. Jedenfalls ist aber das Mikroskop, wo es zu Gebote steht, das bequemste Werkzeug zu solcher Unterscheidung. Es erscheinen nämlich bei einer 300fachen Vergrösserung die leinenen Fäden stets als lange, fast dichte Röhrchen mit einem engen hohlen Kanal in der Mitte (Fig. 88) (*a*), die baumwollenen Fäden dagegen als mehr flache, bandförmige Cylinder mit einem weiten hohlen Kanal, häufig einem Pfropfenzieher ähnlich gewunden (*b*). Die Wollenfaser ist viel dicker und ihre Oberfläche mit zarten, dünnen Schüppchen bedeckt (*c*). Die Seidenfäden sind ganz fein, vollkommen stielrund, glatt und ohne Höhle, und nur hin und wieder hängt ihnen, wenn ungeschält, eine kleine Menge fremder Substanz an, die oft einen schmalen Rand an beiden Seiten bildet (*d*). — Wollen- und Seidenfaser bieten ausserdem in der chemischen Zusammensetzung einen wesentlichen Unterschied dar; die erste ist schwefelhaltig, die letztere nicht. Wird daher Wolle mit einer alkalischen Bleioxydlösung gelind erwärmt, so wird sie durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt, während die Seidenfases unter gleichen Verhältnissen ungefärbt bleibt.

Verschiedene Arten organischen Gewebes.

Umwandelung der Cellulose durch Salpetersäure.

Durch Salpetersäure von mässiger Concentration (1,26 — 1,30) wird die Cellulose bei längerer Einwirkung vollständig zerstört; es entsteht eine pulverige Masse, die sich bei fortgesetzter Behandlung mit neuen Säureportionen grösstentheils in Korksäure ($HO, C^8H^6O^3$), so genannt, weil sie zunächst bei Behandlung der Korksubstanz*) mit Salpetersäure entdeckt wurde, und Kleesäure verwandelt. Kurze Zeit (10—15 Minuten) mit höchst concentrirter Salpetersäure ($HONO^5$) oder mit einem Gemisch aus 1 Th. concentrirter Salpetersäure von 1,40 und 2 Th. conc. Schwefelsäure von 1,840 in Berührung gelassen, wird sie mit Beibehaltung der Structur unter Ausscheidung von Wasserelementen, welche als Wasser an die Schwefelsäure oder einen Theil der Salpetersäure, wenn diese allein angewandt wurde, treten, und unter Aufnahme von Untersalpetersäure ($NO^4$) in eine sogenannte Nitroverbindung (Nitrocelluse) verwandelt, nämlich:



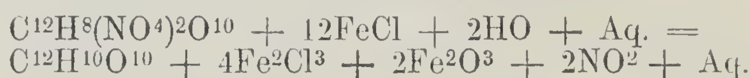
$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2HONO^5 + 2HOSO^3 = C^{12}H^8(NO^4)^2O^{10} + 2(3HO,SO^3).$$

Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle.

Da diese Umwandelung am leichtesten und vollständigsten mit derjenigen Art von Cellulose vor sich geht, welche man Baumwolle nennt, so wird diese in der That auch fast ausschliesslich zur Darstellung von Nitrocellulose (Nitroxyl, Pyroxyl) benutzt. Sie wird zuvor von allen fremden Einmengungen (Samen u. dgl.) gereinigt und darauf portionsweise in das Säuregemisch eingetragen, so viel als dieses aufzunahmen vermag. Nach einer Digestion von 5, 10—15 Minuten wird sie mittelst eines Porcellan- oder Platinspatels herausgenommen, in einem Porcellantrichter abtropfen gelassen, dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wobei zuletzt dem Wasser etwas Salmiakgeist zugesetzt werden kann, ausgedrückt und getrocknet. Die auf diese Weise gewonnene Nitrocellulose lässt sich im Ansehen kaum von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden, ist aber durch die Eigenschaft ausgezeichnet, bei der leisesten Berührung mit einem glimmenden Körper, ebenso auch durch heftige Schläge zu explodiren, d. h. eine von Feuererscheinung begleitete plötzliche Zersetzung zu erleiden, deren Producte Kohlensäuregas, Kohlen-

*) Die Korksubstanz ist keineswegs, wie man früher glaubte, identisch mit der Cellulose, unterscheidet sich vielmehr von dieser wesentlich sowohl in der quantitativen Zusammensetzung, als auch im chemischen Verhalten. Sie ist weit kohlenstoff- und wasserstoffreicher, daher sauerstoffärmer, und wird durch conc. Schwefelsäure weit langsamer angegriffen, durch verdünnte Salpetersäure dagegen viel leichter oxydirt.

oxydgas, Kohlenwasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydgas und Wasserdampf sind, welche im Entstehungsmomente eine ausserordentliche Wurfkraft ausüben. Daher auch die Benennung: „Schiessbaumwolle“. Für sich allein in dichtverschlossenen Gefässen aufbewahrt, erleidet die Schiessbaumwolle eine allmälige Zersetzung, wobei der leere Theil des Gefässes mit rothen salpeterigen Dämpfen sich anfüllt. Dieser Selbstzersetzung ist auch die in grösseren Massen zusammengepresste Schiessbaumwolle unterworfen, wobei im Innern der Masse die Temperatur allmälig sich so weit steigern kann, dass dadurch eine plötzliche Explosion der ganzen Masse veranlasst wird. Dies ist denn auch im Wesentlichen mit der Grund, dass man von der Anwendung der Schiessbaumwolle bei Feuerwaffen anstatt des Schiesspulvers Abstand genommen, obwohl die Wurfkraft der ersteren die des Schiesspulvers bei gleichem Gewicht um das Vierfache übertrifft.*) Lässt man bei 100° eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür auf Schiessbaumwolle einwirken, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkele Färbung an und reines Stickoxydgas entwickelt sich; nach beendigter Gasentwickelung hat man reine Cellulose, mit Eisenoxyd imprägnirt, welches durch Salzsäure ausgezogen werden kann (Béchamp). Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



$$C^{12}H^{8}(NO^{4})^{2}O^{10} + 12FeCl + 2HO + Aq. =$$
$$C^{12}H^{10}O^{10} + 4Fe^{2}Cl^{3} + 2Fe^{2}O^{3} + 2NO^{2} + Aq.$$

Aehnliches findet statt, wenn gut bereitete Schiesswolle durch einige Zeit mit einer conc. Lösung von Zinnoxydulnatron gekocht wird. Man erhält schliesslich bei Abwesenheit unveränderter Baumwolle (welche wenn vorhanden ungelöst bleibt) eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt und dann, wenn nöthig, filtrirt werden kann. Setzt man zu dem Filtrate einen Ueberschuss von Salzsäure, so scheidet sich regenerirte Cellulose aus (R. Boettger).

Bereitung von Schiessbaumwolle behufs der Verwendung zu Collodium.

Die Dinitrocellulose, auch Collodiumwolle genannt, ist in weingeisthaltigem Aether löslich. Die Lösung ist unter dem Namen Collodium bekannt; es ist eine dickliche durchsichtige Flüssigkeit, die, auf eine Fläche ausgebreitet, den Aether rasch verdunsten lässt und eine feste, durchsichtige, vom Glase sich leicht ablösende, für Wasser undurchdringliche Haut zurücklässt. Daher auch die Anwendung dieser Lösung in der Chirurgie, Photographie, zur Verfertigung von Luftballons u. s. w. Nicht jede Schiessbaumwolle ist übrigens in Aether in solchem Grade löslich, dass sie zur Bereitung von Collodium benutzt werden kann. Manche im Uebrigen sehr explosive Schiessbaumwolle, weil reicher an $NO^{4}$,**) wird von Aether gar nicht oder nur in sehr unbedeutender Menge aufgenommen. Ein Verfahren, nach welchem fast immer ein nach beiden Richtungen hin taugliches Präparat erzielt wird, ist folgendes: Man übergiesst in einer Porcellanmensur 20 Th. gepulverten Salpeter mit 36 Th. englischer Schwefelsäure des Handels, rührt mit einem massiven Glasstabe oder Porcellanspatel, bis der Salpeter zergangen ist, lässt die Mischung bis auf etwa 50° C. erkalten, trägt dann 1 Th. trockene gereinigte Baumwolle in dieselbe ein, arbeitet diese gut durch, bedeckt dann das Gefäss mit einer Glasplatte und lässt das Ganze bei etwa 28—30° ungefähr 24 Stunden lang stehen. Wenn nach Verlauf dieser Zeit das Gemenge erstarrt sein sollte, so dass es nicht gut aus dem Gefässe herauszubringen, so stellt man letzteres in heisses Wasser, schüttet dann den Inhalt in einen porcellanenen durchlöcherten Filtrirtrichter, hängt diesen in einem mit Wasser gefüllten Topfe auf, so dass das Wasser den Inhalt des Trichters bedeckt, und lässt ruhig stehen. Nach einiger Zeit ist alles Salz aufgelöst; man nimmt den Trichter heraus, ersetzt das Wasser durch frisches, wiederholt dieses noch einige Male bis zum Aufhören der sauren Reaction, und übergiesst schliesslich noch mit heissem Wasser, um die letzten Spuren anhängenden schwefelsauren Kalis zu entfernen. Durch wiederholtes

*) Das von den Entdeckern der Schiessbaumwolle, R. Boettger und Schönbein, zum Zwecke der Verwendung anstatt des Schiesspulvers angefertigte Präparat soll jedoch frei von den erwähnten Uebelständen sein. Das Verfahren ist indess noch Geheimniss.

**) Unter Umständen entsteht nämlich ein höheres Substitutionsproduct, Trinitrocellulose $= C^{12}H^{7}(NO^{4})^{3}O^{10}$, welches zwar weit explosiver ist als Dinitrocellulose, aber in Aether unlöslich ist, daher als Collodiumwolle unbrauchbar.

Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen in gelinder Wärme wird die Feuchtigkeit vollends entfernt. Die Ausbeute beträgt 1⅓ bis 1½ Gewth. Behufs der Auflösung wird 1 Th. von der also gewonnenen Schiessbaumwolle in einem passenden Gefässe mit 4 Th. absolutem Weingeist befeuchtet und darauf noch 20—24 Th. Aether zugefügt. Die Lösung geht leicht und bis auf wenige einzelne Fäden vollständig vor sich.

Verschieden von der Zellensubstanz ist die Holzsubstanz.

§ 119. Verschieden von der reinen Zellensubstanz (Cellulose) ist die Holzsubstanz (Lignose). Das, was gewöhnlich Holz genannt wird, ist nämlich auch, nachdem es in ähnlicher Weise wie die Baumwollen-, Hanf- und Flachsfaser gereinigt worden, keine reine Cellulose, sondern ist Zellgewebe, dessen einzelne Zellen und deren weitere Entwickelungen mit einer eigenen Substanz mehr oder weniger durchdrungen oder incrustirt sind, welche sich von der reinen Zellensubstanz zunächst in der quantitativen Zusammensetzung, nämlich durch einen absolut grösseren Gehalt an Kohlenstoff und einen relativ grösseren Gehalt an Wasserstoff, unterscheidet. Es ist nämlich die procentische Zusammensetzung der reinen Cellulose (*A*) und des von harzigen und anderen Einmengungen möglichst freien Holzes (*B*) folgende:

| | *A* | *B* |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,44 | 50,62 |
| Wasserstoff | 6,18 | 5,94 |
| Sauerstoff | 49,38 | 43,44 |
| | 100,00 | 100,00 |

Der Gehalt der Holzfaser an solcher incrustirender Substanz ist je nach dem Ursprunge verschieden; je reicher sie daran ist, desto härter ist sie, desto schönere Politur nimmt sie an, desto mehr Wärme wird sie bei der Verbrennung bei gleichem Gewichte entwickeln. Die harten und dichten Holzarten verdanken ihrem grösseren Gehalt an Holzsubstanz ihre grössere Härte und Dichte; leichtes und weiches Holz enthält wenig Holzsubstanz. Diese letztere findet sich übrigens noch in anderen Pflanzentheilen, so in der Rinde, den steinigen Abscheidungen der Birnen und des Korks, im Perisperm mancher Früchte, in den harten Schaalen der Nüsse, in den Fruchtkernen von Pfirsichen, Mandeln, Pflaumen. Dagegen wird das sogenannte vegetabilische Elfenbein (die dicke Perispermalhaut der Früchte von *Phytelephas macrocarpa*) von fast reiner, sehr dichter Cellulose ausgemacht.

---

In neuerer Zeit hat man versucht, und zwar mit gutem Erfolge, die Cellulose des Holzes von der incrustirenden Materie zu befreien und demnächst zu weiterer Verarbeitung zu industriellen Zwecken, besonders zur Papierfabrication, geschickt zu machen. Die von der Rinde befreieten Baumstämme werden durch mechanische Mittel in Scheiben von etwa 5 Millim. Dicke und 36—60 Centim. Umfang zersägt, diese dann in geeigneten Gefässen (grosse Bottige mit granitenem Boden und Verkittung mit geschwefeltem Kautschuk) durch 12 Stunden der Einwirkung eines durch Wasserdampf auf 100° C. erhitzten sauren Bades (auf 1000 Kilogrm. Holz 2500 Liter Wasser, 60 Kilogrm. Salzsäure und 40 Kilogrm. Salpetersäure) ausgesetzt. Darauf wird das rückständige Holz gewaschen und zwischen granitenen Mühlsteinen zu einer Pulpe zerrieben. Diese Masse wird dann behufs der Entfernung jeder Spur rückständiger Säure mehrmals mit Wasser gewaschen. Sie besteht aus dichter Cellulose und dem Ueberreste der von der Säure nicht aufgenommenen incrustirenden Substanz, welche jedoch in Folge der durch die Wir-

kung der Säure in Glycose übergeführten und somit entfernten schwammigen Cellulose, wovon sie durchgesetzt war, so bloss gelegt ist, dass sie durch eine weitere gleiche Behandlung mit verdünnter Aetznatronlauge leicht vollständig entfernt werden kann. Diese Auslaugung wird in einem rotirenden Cylinder aus starkem Blech, der mit einer Umhüllung versehen ist, innerhalb welcher überhitzter Wasserdampf circulirt, ausgeführt. Die nach solcher Operation zurückgebliebene Cellulose wird zunächst wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen, darauf behufs vollständiger Entfärbung mit Chlorkalklösung behandelt, nochmals mit Wasser gewaschen und endlich mittelst einer Walze in die Form einer dicken Pappe gebracht, in welchem Zustande sie an die Papierfabrik abgeliefert wird. Die Ausbeute beträgt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ vom ursprünglichen Gewichte des Holzes. — Die bei vorstehenden Operationen zuerst gewonnene saure Auslaugeflüssigkeit enthält, wie bereits erwähnt, Glycose in Auflösung. Um diese zu verwerthen, wird die Säure zunächst neutralisirt, darauf durch einen Zusatz von Hefe die Glycose in Kohlensäure und Weingeist übergeführt und letzterer abdestillirt. Die alkalische Auslaugeflüssigkeit wird behufs der Wiedergewinnung der Soda verdunstet, der Rückstand im Flammenofen bei reichlichem Luftzutritte calcinirt und endlich durch Behandlung mit Wasser und Aetzkalk von Neuem in Aetznatronlauge übergeführt.

---

Trockene Destillation des Holzes.

Der trockenen Destillation unterworfen, werden das Holz und überhaupt alle Kohlenhydrate und die diesen verwandten Substanzen zersetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass diese zunächst eine Schmelzung erleiden, jenes (das Holz) aber nicht. Zuerst entweicht fast reines Wasser, dann destillirt unter Auftreten eines dicken grauweissen Rauches eine gelbliche, sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit, gewöhnlich Holzessig oder brenzliche Essigsäure genannt, ein Gemenge aus sehr mannigfaltigen, theils harzigen und öligen, theils geistigen (darunter vorwaltend Holzgeist, vgl. u.) und sauren (darunter vorwaltend Essigsäure) Körpern mit Wasser, über. Dieses Destillat wird allmälig in dem Maasse, als die Erhitzung fortschreitet, immer dunkler, öliger und consistenter, so dass es zuletzt fast schwarz aussieht und so dick ist, dass es kaum aus dem Halse des Destillationsgefässes ausfliessen kann. Man nennt es nun Holztheer. Der Holztheer enthält dieselben Stoffe wie der Holzessig, nur sind darin die brandharzigen und brandöligen Producte (§ 132) bei weitem vorherrschend, daher derselbe mit Wasser nicht mischbar. Dabei entweichen fortdauernd gasförmige Stoffe (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff). Wenn diese letzteren nicht mehr erscheinen,

Destillationsproducte des Holzes.

ist die Zersetzung beendigt, und in dem Gefässe ist Kohle zurückgeblieben, welche genau die ursprüngliche Gestaltung der erhitzten Substanz darbietet, wenn diese während der Operation keine Schmelzung erlitt, oder als eine einzige grossporige glänzende Masse erscheint, wenn eine Schmelzung stattgefunden, was, wie schon erwähnt, bei allen Kohlenhydraten, ausser der Zellen-, Holz- und Korksubstanz, der Fall ist. Die erstere, gewöhnlich Holzkohle genannt, besitzt in hohem Grade das Vermögen, luftförmige, farbige und riechende Stoffe zu absorbiren, und zwar in einem um so höheren Grade, je weniger das zur Verkohlung verwendete Holz an schmelzbaren Stoffen (Harz, Gummi, Gerbstoff u. s. w.) enthielt, daher auch die Anwendung solcher Kohle zum Reinigen der Luft, des Wassers, des Branntweins u. a. Kohle, welche vor der Verkohlung eine Schmelzung erlitt, besitzt dieses Vermögen nicht. Wird vollkommen trockenes Holz in einem verschlossenen Gefässe mit starken Wandungen, so dass nichts entweichen kann, einer hohen Temperatur (zwischen 300 und 340°) ausgesetzt, so findet ebenfalls eine Art Schmelzung statt; es wird in eine structurlose, schwarze, glänzende, manchen Arten von Steinkohle sehr ähnliche Masse verwandelt, welche gegen 80% vom angewandten Holze beträgt; das Fehlende wird von comprimirten Gasen und einer geringen Menge flüssiger Producte ausgemacht. Die Rinde, in welcher mehrentheils die viel kohlenstoffreichere Korksubstanz vorwaltet, zeigt solches Verhalten nicht, sondern behält auch unter solchen Verhältnissen ihre Form und Structur bei.

## 2. Die Gruppe der Pectinkörper.

§ 120. Wenn man reife fleischige Früchte, welche keine freie Säure enthalten, z. B. Birnen, auspresst, den Saft filtrirt, dann zuerst mit Kleesäure den Kalkgehalt, darauf mit Gerbsäure die albuminösen Substanzen vorsichtig ausfällt und endlich stärksten Weingeist zufügt, so wird ein gelatinöser Körper in Gestalt langer Fäden abgesondert, welcher, um rein erhalten zu werden, noch mehrmals in Wasser gelöst und abermals durch Weingeist ausgefällt werden muss. Dieser Körper ist farblos, nicht krystallisationsfähig, in Wasser löslich, verhält sich gegen polarisirtes Licht und gegen Pflanzenfarben neutral, giebt aber mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, nicht mit neutralem, einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $2PbO,C^{64}H^{46}O^{62}$ entspricht. Man hat die in dieser Verbindung enthaltene organische Substanz Pectin genannt (abgeleitet von πέκτις, Gerinnsel, Gallerte), weil aus ihr unter gewissen Bedingungen mannigfaltige gelatinirende Körper entstehen, welche die Ursache der gallertartigen Beschaffenheit der sogenannten Fruchtgelées sind, und die Namen Pectinsäure, Metapectin und Parapectin erhalten haben.

Die Pectinkörper.

Pectin.

In dem Fleische unreifer Früchte und gewisser fleischiger Wurzeln, wie z. B. in den Möhren und weissen Rüben, ist derselbe Körper in einem unlöslichen Zustande enthalten und wird Pectose genannt. Wenn man zerriebene Möhren so lange mit kaltem Wasser auswäscht, bis dieses farb- und geschmacklos abläuft, so besteht der Rückstand fast nur aus Cellulose und Pectose. Behandelt man denselben in der Wärme mit einer verdünnten Säure, so geht die Pectose in Pectin über und wird als solches aufgelöst, während die Cellulose unverändert zurückbleibt. Dasselbe findet statt, wenn man jenen Rückstand mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, doch erleidet hier das Pectin unmittelbar eine weitere Umwandlung: es geht in Pectinsäure über, und es wird lösliches pectinsaures Natron gebildet. Aus der klaren Lösung dieses letzteren fällt Chlorwasserstoffsäure die Pictinsäure aus.

Pectose.

Pectinsäure.

In den Pflanzentheilen, welche Pectose enthalten, findet sich zugleich ein eigenthümlicher Stoff vor, welcher zum Pectin in ähnlicher Weise sich verhält, wie Diastas zum Amylum. Er besitzt nämlich die merkwürdige Eigenschaft, das Pectin in kurzer Zeit in einen gelatinösen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper zu verwandeln. Man nennt diese Erscheinung die Pectingährung; sie tritt am schnellsten ein bei einer Temperatur von ungefähr 30°. Das die Pectingährung hervorrufende Ferment hat den Namen Pectase erhalten. Beim Vermischen des Saftes frischer Mohrrüben mit starkem Weingeist wird es niedergeschlagen und kann auf diese Weise isolirt erhalten werden. Durch Siedehitze wird es, wie die meisten Fermente, unwirksam. Das unmittelbare Product der Einwirkung von Pectase auf Pectin ist übrigens nicht die oben erwähnte Pectinsäure, sondern zunächst ein Mittelglied zwischen beiden, Pectosinsäure genannt. Sie ist, wie die Pectinsäure in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in kochendem, was mit dieser nicht der Fall ist: die heissbereitete Lösung gelatinirt beim Erkalten. Im weiteren Verlaufe des Gährungsprocesses, dem die Pectosinsäure, ihre Entstehung verdankt, geht sie allmälig in

Pectase.

Pectosinsäure.

Pectinsäure über. Die Zusammensetzung der Pectosinsäure wird ausgedrückt durch die empirische Formel $C^{32}H^{21}O^{29}$, die der Pectinsäure durch $C^{32}H^{20}O^{28}$.

Para- und Metapectin. Lässt man eine wässerige Pectinlösung mehrere Stunden lang sieden, so entsteht Parapectin, welches durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren in Metapectin übergeht. Pectin, Parapectin und Metapectin haben dieselbe Zusammensetzung, sind aber durch gewisse constante abweichende Reactionen unterschieden. — Lässt man Pectinsäure, gleichviel ob frei oder an Alkalien gebunden, längere Zeit mit Wasser kochen, so erleidet sie eine Umwandlung; sie wird zu Parapectinsäure, welche in Wasser leicht löslich ist, auf Lackmuspapier entschieden sauer reagirt, und deren Zusammensetzung in den bei 150° getrockneten Salzen der empirischen Formel $C^{24}H^{15}O^{21}$ entspricht.

Eine Auflösung von Pectin, einige Tage sich selbst überlassen, wird sauer und ist dann nicht mehr durch Weingeist fällbar. Viel rascher noch erfolgt diese Veränderung des Pectins bei Gegenwart von Pectase oder in Berührung mit dem Fleische unreifer Früchte, oder wenn man es mit verdünnten Säuren oder mit etwas concentrirten alkalischen Flüssigkeiten kochen lässt. Aehnlich wie Pectin verhält sich auch unter gleichen Verhältnissen Pectinsäure und Parapectinsäure. Das Product der Umwandlung ist Metapectinsäure genannt worden. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar, sehr sauer, fällt aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, ist aber ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, giebt mit basisch-eissigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, eine Verbindung von 2PbO mit einem der Formel $C^8H^5O^7$ entsprechend zusammengesetzten organischen Körper.

Metapectinsäure.

Fruchtgelées. Die im Vorhergehenden beschriebenen successiven Umwandlungen, welche die Pectose und das Pectin durch Einwirkung der Pectase und der Säuren erleiden, und deren Ermittelung wir E. Frémy verdanken, geben Aufschluss über die Veränderungen, welche diese Substanzen sowohl beim Reifen der Früchte, als auch beim Kochen der Früchte zu Gelées erfahren. Die Bereitung der Fruchtgelées beruht bisweilen auf der Umwandlung der Pectose oder des Pectins in Pectinsäure durch Einwirkung der Pectase; meistens geht aber die Umwandlung nicht weiter als bis zur Bildung von Pectosinsäure, denn gewöhnlich werden die Gelées dünnflüssig, wenn man sie bis auf 100° erhitzt, weil die Pectosinsäure bei dieser Temperatur löslich ist. Beim Erkalten gesteht die Lösung von Neuem, weil sich dann die Pectosinsäure abermals gelatinös ausscheidet. Man muss annehmen, dass sich die Pectose der Früchte unter dem Einflusse der Wärme und der in den Früchten enthaltenen Säuren zuerst in Pectin verwandelt, dass hierauf dieses unter dem Einflusse der Pectase in Pectosinsäure und bei längerer Einwirkung in Pectinsäure übergeht. Man muss bei der Bereitung der Gelées die Temperatur nur langsam bis 100° steigern, damit die Wirksamkeit der Pectase nicht zu früh gestört werde, bevor noch die Umwandlung beendet ist.

## 3. Die Gruppe der nichtflüchtigen Fettstoffe und diesen verwandten Substanzen.

Vorkommen der Fettstoffe. § 121. Im Pflanzen- und Thierkörper ausserordentlich verbreitet findet sich eine Gattung von organischen Substanzen vor, welche vor Allem durch die Nichtmischbarkeit mit Wasser und die besondere Eigenthümlichkeit, die man Fettigkeit nennt, ausgezeichnet sind. In dem thierischen

Körper finden sie sich vorzugsweise im Zellengewebe, mangeln aber ausserdem in keinem Organe und kaum einer organischen Flüssigkeit. Aus ersterem können sie durch Ausschmelzen, aus letzterer durch Behandlung mit Aether, worin sie löslich sind, abgeschieden werden. Im Pflanzenkörper sind die Fettstoffe besonders reichlich enthalten in vielen Samen, Samenlappen, wo sie häufig die Stelle des Stärkemehls vertreten (z. B. in den Cotyledonen der Synanthoren), und in dem den Samen umgebenden Fleische, z. B. in den Oliven, und werden gewöhnlich durch Auspressen gewonnen. Ihre Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer herrscht bei weitem vor (77—80 %), und der Wasserstoff ist immer in weit grösserer Menge vorhanden (10—12 %), als der vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung erfordert. Bei einer dem Siedepunkt des Wassers nahen Temperatur sind sie ohne Ausnahme flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur ist der Aggregatzustand je nach der Art und Mischung verschieden, worauf sich auch die verschiedenen Bezeichnungen Talg, Schmalz, Butter, Oel beziehen, deren man sich im gemeinen Leben zur Unterscheidung der natürlichen Fette bezüglich ihres verschiedenen Cohäsionszustandes bedient. Sie sind ohne Ausnahme specifisch leichter als Wasser; das spec. Gewicht selbst ist übrigens auch für ein und dasselbe Fett, Oel u. s. w. keine constante Grösse, sondern zeigt nicht unerhebliche Schwankungen, und kann somit kein sicheres Criterium für die Aechtheit darbieten, wie mehrfach angegeben worden ist. In Wasser sind die Fettstoffe unlöslich, aber mehr oder weniger löslich in starkem Weingeist (Ricinusöl ist bei + 20° C. mit Weingeist von 90 % in jedem Verhältnisse mischbar) und Aether, mit Schwefelkohlenstoff sind sie in allen Verhältnissen mischbar. Sie selbst lösen viele Stoffe auf, die im Wasser unlöslich sind, so Schwefel, Selen, Phosphor, Campher. Sie können unverändert nicht verflüchtigt werden. Bei ungefähr 300° fangen sie an zu kochen, entwickeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und weiterhin andere eigenthümliche Entmischungs-Producte. Erhitzt einem brennenden Körper genähert, fangen sie Feuer und brennen mit stark leuchtender Flamme fort. Daher ihre Anwendung als Leuchtmaterial. — In vollkommen reinem Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, doch ist dies mit den rohen Naturproducten selten der Fall, denn diese üben allerdings in den meisten Fällen eine deutlich wahrnehmbare Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane aus, welche für manche Arten derselben specifisch ist, aber keineswegs dem Fette selbst, sondern fremden, schwierig zu entfernenden Gemengtheilen angehört. Dasselbe ist auch hinsichtlich der Färbung der Fall. Das sogenannte Raffiniren der als Leuchtmaterial benutzten Oele hat im Wesentlichen die Beseitigung mancher dieser, die Brennbarkeit und die Leuchtkraft beeinträchtigenden Einmengungen zum Zwecke. Das Mittel, dessen man sich mehrentheils hierzu bedient, ist mässig concentrirte Schwefelsäure theils für sich allein, theils in Verbindung mit Braunstein, mangansaurem oder chromsaurem Kali. — Sie sind in reinem Zustande vollkommen neutral, Ausnahmen rühren von einer bereits eingetretenen Veränderung her.

Deren allgemeine Eigenschaften.

Mit der Luft in Berührung absorbiren die Fettsubstanzen langsam Sauerstoff und geben Kohlensäure aus, aber keineswegs in einer dem absorbirten Sauerstoff entsprechenden Menge. Bei in ausserordentlicher

Eigenthümliches Verhalten der Fettstoffe an der Luft.

Weise vermehrter Berührung mit der Luft kann zuweilen die Sauerstoffabsorption so rasch vor sich gehen, dass in Folge der dabei entwickelten Wärme Selbstentzündung eintritt. Die flüssigen Fettsubstanzen (Oele, Thrane) zeigen hierbei noch die merkwürdige Verschiedenheit, dass während gewisse Arten derselben dabei zähe und klebrig werden, andere zu einer festen, zwar zähen, aber nicht klebrigen, durchscheinenden, in dünnen Lagen durchsichtigen Masse eintrocknen. Daher die Unterscheidung der fetten Oele in trocknende Oele (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl, Thran) und in nichttrocknende Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rüböl) und die Anwendbarkeit der ersteren zu Firnissen. Auch der Erstarrungspunkt der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fettstoffe bietet je nach dem Ursprunge nicht unerhebliche Abweichungen dar. So erstarrt z. B. Olivenöl schon bei $+ 2^0$ C., dagegen Mandelöl erst bei $-10^0$, Mohnöl und Ricinusöl bei $- 18^0$, Leinöl bei $- 27^0$. — Der salpetrigsäure haltigen Salpetersäure gegenüber zeigen die fetten Oele ein sehr abweichendes Verhalten, je nachdem sie den nichttrocknenden oder trocknenden angehören. Die nichttrocknenden Oele werden nämlich durch den Zusatz von 1 % solcher rothen salpetrigen Salpetersäure allmälig verdickt und so fest, dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass Oel herausrinnt, was darauf beruht, dass das nichttrocknende Oel unter solchen Verhältnissen in einen bei gewöhnlicher Temperatur starren Fettkörper

Elaidin.

umgewandelt wird, welchen man Elaidin genannt hat. Von der anhängenden Säure durch Waschen mit Wasser befreit, zeigt das Elaidin in Bezug auf die chemische Zusammensetzung keine Verschiedenheit von dem flüssigen Fette, woraus es entstanden. Die trocknenden Oele erleiden solche Verdickung und Umwandelung nicht, daher auch die Anwendung der rothen salpetrigen Salpetersäure, um zu prüfen, ob ein nichttrocknendes Oel mit einem trocknenden vermischt ist (vgl. Dingler's pol. Journ., Bd. 77. S. 350; ferner Journ. f. pr. Chemie, Bd. 20. S. 235).

Poutet, von dem diese Prüfungsweise ursprünglich herrührt und vorzugsweise zur Prüfung des Olivenöls benutzt wurde, wandte nicht unmittelbar rothe Salpetersäure an, sondern eine ohne Hülfe von Wärme bereitete Lösung von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure von 1.356 specifischem Gewicht und gebrauchte sie unmittelbar nach der vollständig erfolgten Auflösung des Quecksilbers. 12 Gewichtstheile des fraglichen Oels werden mit 1 Gewichtstheil dieser Lösung gemischt, während 2 Stunden 8—10mal in gleichen Zwischenräumen geschüttelt und dann etwa 1 Tag stehen gelassen. Reines Olivenöl zeigt sich vollkommen hart, fest und klingend, wenn man mit einem Glasstäbchen leicht auf die Oberfläche klopft; die mit $\frac{1}{20}$ Mohnöl versetzten Proben erlangen höchstens Talgconsistenz, die mit $\frac{1}{10}$ Mohnöl vermischten Honig- oder Schmalzconsistenz. — Ein sehr einfaches Verfahren, Olivenöl auf beigemischtes Rüböl zu prüfen, gründet sich auf den selten fehlenden Gehalt dieses im Grossen gewonnenen Oels an Schwefel. Obwohl nämlich Schwefel dem aus trockenem Samen kalt gepressten reinen Rüböl nicht angehört, so ist dies doch mit dem im Grossen behufs Erreichung grösserer Ausbeute aus warm gepresstem und vor dem Pressen mit warmen Wasser angefeuchtetem gemahlenem Rübsamen gewonnenen Oele nicht der Fall, weil hierbei eine Behaftung des letztern mit unter solchen Verhältnissen auftretendem flüchtigen schwefelhaltigen Cruciferenöle unvermeidlich. Man erkennt den Schwefelgehalt solchen Rüböls und damit verfälschten Olivenöls leicht, indem man 1 Grm. des fraglichen Oels mit 2 Grm. reinem Aether mischt und dann dazu 5 Tropfen einer Lösung von Höllenstein in 50 Th. Weingeist zufügt — es tritt alsbald oder in kurzer Zeit eine Verdunkelung des Oels und nach längerem Stehen auch ein Absatz von Schwefelsilber ein, während reines Oel

bei diesem Verfahren rein gelb und klar bleibt (vgl. E. Biltz: Kritische und praktische Notizen zur Pharm. Germ. 1878. S. 221 u. ff.).

Die natürlichen Fette sind nicht homogen.

Die mit dem Namen Talg, Schmalz, Oel u. s. w. bezeichneten natürlichen Fettkörper sind übrigens keine homogenen Substanzen, sondern Gemenge aus verschiedenen Fettarten, welche von einander sowohl in den speciellen physikalischen, als auch in den speciellen chemischen Eigenschaften mehr oder weniger abweichen und durch Anwendung verschiedener theils mechanischer, theils chemischer Mittel mehr oder weniger vollkommen von einander getrennt werden können. Einige von diesen verschiedenen Fettarten sind besonders sehr verbreitet und bilden die wesentlichen Gemengtheile fast aller sowohl pflanzlichen als thierischen Fettsubstanzen. Sie haben die Namen Stearin (von *στέαρ*, Talg), Margarin (von *μάργαρον*, wegen des perlmutterähnlichen Aussehens), Palmitin, Oleïn und Olin erhalten. Das Stearin waltet besonders in den Talgarten, das Margarin, ebenso Palmitin (weil es die Hauptmasse des von einer Palmenart, *Elais guyanensis*, abstammenden Palmöls ausmacht) in den halbweichen Fetten, das Oleïn in den nichttrocknenden, das Olin in den trocknenden Oelen vor. Ausserdem kennt man noch eine grosse Anzahl von besonderen Fetten von mehr beschränktem Vorkommen, so unter anderem die besonderen Fette der thierischen Butter (Butyrin, Caprin und Capronin), des Ricinusöls, der Cocosbutter, des Delphinthrans (Phocenin), des Wallfischtalgs oder Wallraths (Cetin), des Lorbeer- und Muscatentalgs, des Hammeltalgs (Hircin) u. s. w.

Entmischung der Fette durch Alkalien.

§ 122. Der Einwirkung von wasserhaltigen starken anorganischen Basen unterworfen, erleiden die neutralen Fettsubstanzen eine eigenthümliche Entmischung, es entstehen saure Körper, sogenannte fette Säuren, welche mit den angewandten Basen zu salzartigen Verbindungen sich vereinigen, und ausserdem unter Zutritt von Wasserbestandtheilen mehrentheils ein in Wasser löslicher neutraler Körper von süssem Geschmack, daher auch Oelzucker (von Scheele, dem Entdecker desselben, als *Principium dulce Oleorum* bezeichnet) oder Glycerin genannt. Die salzartige Verbindung führt den Namen Seife, daher die Verseifbarkeit als eine characteristische Eigenthümlichkeit der echten Fette gilt, gleichwie die Fähigkeit, die weinige Gährung zu erleiden, die echten Zuckerstoffe charakterisirt.

Unächte Fette.

Unechte Fettstoffe sich solche, denen die Eigenschaft der Verseifbarkeit abgeht, welche aber die allgemeinen physischen Eigenschaften der Fettsubstanzen darbieten. Es gehören dahin die eigenthümliche Fettsubstanz der Ambra, das Ambrafett oder Ambrein, das Bibergeilfett oder Castorin, das Gallensteinfett oder Cholesterin und das Aethal (vgl. u.).

Fette Säuren.

Wird die durch Einwirkung der anorganischen Basen auf das neutrale Fett erzeugte Seife mit einer verdünnten Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure) behandelt, so erleidet die Seife eine Zersetzung; die anorganische Base, welche einen Bestandtheil der Seife ausmacht, geht an die Mineralsäure über, und die im Verlaufe des Verseifungsprocesses entstandene fette Säure wird im Zustande eines Säurehydrats abgeschieden. Diese fetten Säuren sind ebenso mannigfaltig als die neutralen Fette, aus deren Entmischung sie hervorgegangen sind. Sie besitzen mehrentheils wie diese den Charakter der Fettigkeit, d. h. sie fühlen sich fettig an, machen das

Papier durchscheinend (fettfleckig), sind mit Wasser mehrentheils nicht mischbar und entzündlich, zeigen aber auch andererseits eine entschieden saure Reaction, treiben aus Kohlensäuresalzen die Kohlensäure aus, und bieten in mehreren einzelnen Beziehungen wesentliche Verschiedenheiten von den neutralen Fetten dar, welche zur Entstehung derselben Veranlassung gegeben. Während z. B. kein einziges neutrales Fett unverändert destillirbar ist, sind mehrere fette Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfbar, machen daher auf Papier einen an der Luft verschwindenden Fettfleck, riechen eigenthümlich und lassen sich mit Wasser überdestilliren. Andere zeigen dieses Verhalten nicht. Daher die zuweilige Unterscheidung der fetten Säuren in flüchtige und nichtflüchtige fette Säuren. Zu den ersteren gehören unter andern die Butyrin-, Caprin- und Caproninsäure, die Phoceninsäure, welche mit der Baldriansäure identisch ist, zu den letzteren die Stearinsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure, ferner die Oleïn- und Olinsäure.

Flüchtige fette Säuren.

Stearinkerzenmasse.

Die gegenwärtig im Handel unter dem Namen Stearin oder auch Stearinwachs vorkommende Fettmasse ist im Wesentlichen ein Gemenge aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,2° C.) und Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62° C.), welches durch Pressen zwischen bis 50° erwärmten Pressplatten von Oelsäure (Schmelzpunkt 14° C.) möglichst befreit worden. Es liefert das wesentliche Material zur Fabrikation der sogenannten Stearinkerzen. In pharmaceutischen Laboratorien kann dieses sogenannte Stearin mit Nutzen anstatt des weit theureren weissen Wachses zur Bereitung des weissen Wachspapiers, als Zusatz zu den Pommaden mit Weglassung aller alkalischen Zusätze, und ebenso auch zur schnellen Bereitung einer guten Opodeldocseife angewandt werden. Es kann auch mit Vortheil zur Darstellung chemisch reiner Stearinsäure benutzt werden. Man braucht dieselbe nur mehrere Male aus heissem Weingeist umzukrystallisirem, um bei 69,2° C. schmelzende reine Stearinsäure in ziemlicher Menge zu erhalten. Die fertige Substanz der Stearinkerzen ist aber hierzu nicht verwendbar, weil diese einen Zusatz (1—2 %) von Wachs nicht selten auch von Paraffin*), enthält, um die der reinen Masse eigenthümliche grosse Sprödigkeit zu beseitigen. Früher suchte man den gleichen Zweck durch einen Zusatz von arseniger Säure zu erreichen, was aber höchst verwerflich ist, und nöthigenfalls leicht auf die Weise sich ermitteln lässt, dass man etwas von der verdächtigen Masse mit verdünnter Salzsäure heiss digerirt und die nach dem Erkalten abgegossene saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff oder auch im Marsh'schen Apparate prüft, oder endlich mit einem Zusatz von reiner conc. Schwefelsäure destillirt, und das Destillat schliesslich mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt.

Glycerin, Aethal und Oreoselon sind neutrale Zersetzungsproducte der Fette.

Wie mannigfaltig, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, die sauren Producte sind, welche aus den neutralen Fetten bei der Verseifung erzeugt werden: das gleichzeitig entstehende neutrale Product ist mehrentheils dasselbe, nämlich das schon erwähnte Glycerin (vgl. § 121). Nur wenige Fettsubstanzen weichen hiervon ab, so besonders das Wallrathfett (Cetaceum), dessen hauptsächlicher Bestandtheil, Cetin genannt, bei der Verseifung neben Palmitinsäure (in diesem Falle auch Cetin- und Cetylsäure genannt) kein Glycerin, sondern an dessen statt Aethal (auch als Cetylalkohol und Cetyloxydhydrat = $HO,C^{32}H^{33}O$ bezeichnet) liefert, das selbst, die Verseifbarkeit ausgenommen, die allgemeinen Eigenthümlichkeiten eines Fettes besitzt; ferner das den Fettstoffen in vielen Beziehungen sich anschliessende Athamantin, in der Wurzel von *Athamanta Oreosolinum*, und das Peucedanin, in der Wurzel von *Peucedanum off.* Das erstere

*) Ueber Prüfung der Stearinsäure auf Paraffin und umgekehrt vgl. Chem. Centralbl. 1872, S. 136.

liefert unter der Einwirkung von Alkalien Baldriansäure, das letztere Angelicasäure, und beide nebenbei Oreoselon ($C^{14}H^{5}O^{3}$).

§ 123. Die Entmischung der Fettsubstanzen in fette Säuren und Glycerin wird übrigens nicht blos durch basische Metalloxyde, sondern auch durch Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure und Salzsäure, veranlasst. Bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen zunächst Fettschwefelsäuren (*Acides sulfogras*), darauf Fettsäure-Schwefelsäuren, welche endlich unter dem Einflusse des Wassers in Fettsäurehydrate und gewässerte Schwefelsäure zerfallen; das Glycerin tritt als Glycerin-Schwefelsäure (vgl. § 127) auf. — Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure werden aus den Fettsubstanzen dieselben Producte gewonnen, welche Glycerin und die betreffenden fetten Säuren unter gleichen Verhältnissen ausgeben, nämlich Oxalsäure und Essigsäure seitens des Glycerins, und seitens der fetten Säuren als Endproduct Bernsteinsäure.

Umwandelung der Fette durch Mineralsäuren,

Aber auch ohne alle Mitwirkung von anorganischen Basen und Säuren erleiden die neutralen Fette dieselbe Art von Umwandlung, so wenn sie in zweckmässig eingerichteten Apparaten mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt werden. Es beruht hierauf das Wilson'sche Verfahren, welches besonders in der berühmten Stearinfabrik von Price in London in Anwendung ist. Unter Aufnahme von Wasser entstehen hierbei Fettsäurehydrate und Glycerin, welche beide unter solchen Verhältnissen überdestilliren und in der Vorlage zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten bilden, deren untere wässeriges Glycerin ist. — Auch faulende Stoffe wirken ähnlich. In dem Zustande nämlich, in welchem die fetten Körper aus Theilen von Pflanzen und Thieren erhalten werden, sind sie selten oder fast nie vollkommen rein, sondern enthalten Zellgewebe, albuminöse Substanzen, Schleim u. s. w. eingemengt, welche in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit eine Art Fäulniss erleiden und dabei auf die Fette selbst wie Ferment wirken, so dass diese allmälig theilweise in fette Säuren und Glycerin zerfallen, welches letztere dann unter denselben fortdauernden Einflüssen eine weitere Zersetzung erfährt. Diese Art der Selbstentmischung der neutralen Fettsubstanzen wird das Ranzigwerden (ranzige Gährung) genannt. — Auch wenn die Fette für sich allein der trockenen Destillation, welche erst bei einer Erhitzung über 300° eintritt, unterworfen werden, zeigt sich eine ähnliche Erscheinung. Man findet unter den Destillationsproducten dieselben Körper vor, welche von den betreffenden fetten Säuren und vom Glycerin unter ähnlichen Verhältnissen geliefert werden, so unter den Destillationsproducten der Oelsäure liefernden Fette die Brenzölsäure, auch Fettsäure (Sebacylsäure) im engern Sinne genannt, $= 2HO,C^{20}H^{16}O^{6}$, und unter den Destillationsproducten der Glycerin liefernden Fettstoffe das Acroleïn (vgl. § 127).

durch faulende Stoffe,

durch Wärme,

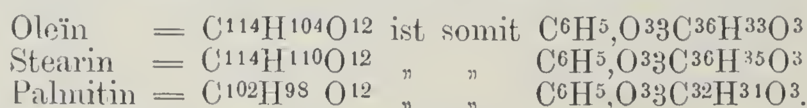
Die sogenannte Cacaobutter (Butyrum s. Oleum Cacao), wenn nach der alten Weise auf trockenem Wege ohne Zuziehung von Wasser oder Wasserdämpfen bereitet, ist gänzlich frei von oben erwähnten Einmengungen und ebenso von Feuchtigkeit, daher dem Ranzigwerden, auch bei sehr langer Aufbewahrung nicht unterworfen und nach dieser Seite hin arzneilich allen andern Fetten vorzuziehen. Sie ist auch durch Alkalien leicht verseifbar, wobei neben Glycerin vorwaltend Stearinsäure und wenig Palmitinsäure auftreten.

*und daraus gefolgerte chemische Constitution der Fettstoffe.*

§ 124. Dieses unter so verschiedenen Verhältnissen eintretende Zerfallen der neutralen Fettstoffe in bestimmte fette Säuren und Glycerin oder deren weitere Zersetzungsproducte hat zur Erkenntniss geführt, dass erstere die fetten Säuren bereits fertig gebildet enthalten und somit eine eigenthümliche Art organischer Salze (Halide) darstellen, aus fetten Säuren einerseits und einem organischen Oxyd andererseits bestehend, welches letztere bei seinem Austritte aus der Verbindung, beim Verseifungsprocesse, unter Aufnahme von Wasserelementen in Glycerin sich umwandelt, das sich zu jenem Oxyde so verhält wie Aetzkali (Kaliumoxydhydrat) zum Kaliumoxyde. Als endgültiger Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise von der näheren Zusammensetzung der neutralen Fette, deren Begründung man ganz besonders den älteren Arbeiten von Chevreul und den neueren Untersuchungen von Berthelot verdankt, ist auch noch anzuführen, dass es andererseits auch mehrfach gelungen ist, durch Aufeinanderwirken von Fettsäurehydraten und ebenso von Fettsäureäthersalzen und Glycerin die neutralen Fette, aus deren Entmischung jene hervorgegangen, zu regeneriren, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasser.

*Aetiologie der Seifenbildung.*

Das in den neutralen Fetten als vorgebildet angenommene basische organische Oxyd wird Lipyloxyd (d. h. Fettoxyd) oder auch Glyceryloxyd (von Glycerin abgeleitet) genannt. Es ist, wie unter den anorganischen Basen die Thonerde, das Eisenoxyd, das Wismuthoxyd, ein dreisäuriges Oxyd, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^6H^5,O^3$ entspricht. In den neutralen Fetten ist es mit 3 Aequivalenten Säure, im Glycerin mit 3 Aequivalenten Wasser verbunden.

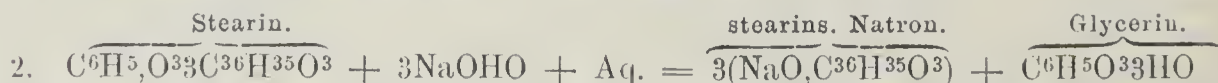


Oleïn $= C^{114}H^{104}O^{12}$ ist somit $C^6H^5,O^3 3C^{36}H^{33}O^3$
Stearin $= C^{114}H^{110}O^{12}$ „ „ $C^6H^5,O^3 3C^{36}H^{35}O^3$
Palmitin $= C^{102}H^{98}O^{12}$ „ „ $C^6H^5,O^3 3C^{32}H^{31}O^3$.

Der Seifenbildungsprocess beruht demnach auf einem ähnlichen Processe wie z. B. die Zersetzung des salpetersauren Wismuthoxydes durch Natronhydrat, also



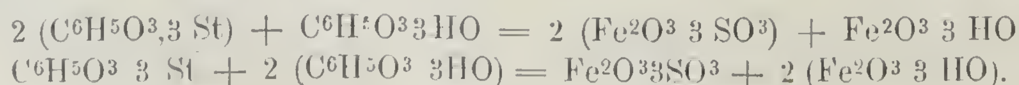
1. $BiO^3 3NO^5 + 3NaOHO + Aq. = 3NaONO^5 + BiO^3 3HO$



2. $\overbrace{C^6H^5,O^3 3C^{36}H^{35}O^3}^{\text{Stearin.}} + 3NaOHO + Aq. = \overbrace{3(NaO,C^{36}H^{35}O^3)}^{\text{stearins. Natron.}} + \overbrace{C^6H^5O^3 3HO}^{\text{Glycerin.}}$

Anstatt $C^6H^5O^3$ kann man auch schreiben: $GlO^3$, und $C^{36}H^{35}O^3$ kann abgekürzt werden durch St. somit Stearin $= GlO^3 3St$.

Die Seifen sind somit wahre Salze, den Verbindungen der Alkoholsäuren mit anorganischen Basen vergleichbar, während die neutralen Fette den organischen Aethersalzen, d. h. den neutralen Verbindungen derselben Säure mit den Aetherbasen, sich anschliessen. Diese verseifbaren neutralen Fette werden auch im Allgemeinen als Glyceride bezeichnet und zwar die natürlichen, in denen mit 1 Aequiv. Glyceryloxyd 3 Aequivalente fette Säure verbunden sind, als Triglyceride. Neben diesen letzteren hat nämlich Berthelot auch Di- und Monoglyceride kennen gelehrt, d. h. Glyceryloxydsalze, in denen nur 2 und 1 Aequiv. Säure enthalten sind und die fehlende Säure im ersten Falle durch 1, im zweiten durch 2 Aequivalente Wasser substituirt ist, so das Distearin $= C^6H^5O^3{}^{St^2}_{HO}$ und das Monostearin $= C^6H^5O^3{}^{St}_{(HO)^2}$; das erstere ist z. B. drittelbasisch-schwefelsaurem Eisenoxyd $= Fe^2O^3\left\{{}^{2SO^3}_{HO}\right.$, das letztere dem zweidrittelbasisch-schwefelsauren Eisenoxyd $= Fe^2O^3{}^{SO^3}_{2HO}$ vergleichbar und können auch geschrieben werden:



$$2\,(C^6H^5O^3,3\,St) + C^6H^5O^3 3HO = 2\,(Fe^2O^3\,3\,SO^3) + Fe^2O^3\,3\,HO$$
$$C^6H^5O^3\,3\,St + 2\,(C^6H^5O^3\,3HO) = Fe^2O^3 3SO^3 + 2\,(Fe^2O^3\,3\,HO).$$

§ 125. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man mit dem Namen Seifen nur diejenigen Fettsäure-Salze, welche im Wasser löslich sind, wohin allein die Kali und Natron enthaltenden gehören. Die alkalischen Erden, die eigentlichen Erden und die basischen Schwermetalloxyde liefern mit den meisten fetten Säuren in Wasser unlösliche Verbindungen. Auch sind es unter diesen Kalk, Baryt, Strontian, Wismuth-, Zink- und Bleioxyd allein, welche unter Zuziehung von Wasser die neutralen Fette unmittelbar zu verseifen vermögen. Die anderweitigen Verbindungen können aber auf dem Wege der wechselseitigen Zersetzung gewonnen werden. Unter den löslichen Seifen unterscheidet man zunächst weiche und harte Seifen. Die ersteren, auch Schmierseife (grüne Seife) genannt, enthalten Kali als Basis und werden gewöhnlich mit Anwendung von trocknenden vegetabilischen (gewöhnlich Hanföl) oder thierischen Oelen (Fischthran) und Kalilauge bereitet. Sie werden durch Natronsalze (Kochsalz, Glaubersalz) zersetzt und in Folge eines Wechseltausches zum Theil in Natronseife verwandelt. Hierauf gründet sich die früher übliche Bereitung der harten Seife (Hausseife) mittelst entkohlensäuerter Pottasche und nachherigen sogenannten Aussalzens. Die harten Seifen enthalten als Basis Natron, daher auch die Bezeichnung Sodaseife, und werden im Allgemeinen unter Anwendung von vegetabilischen nicht trocknenden Oelen (Baumöl, Palmöl, Cocosöl) oder von Talgarten und von Aetznatronlauge dargestellt. Seife.

Die Oel-Sodaseifen, worin oleinsaures Natron entweder ausschliesslich oder vorherrschend enthalten ist, liefern mit schwachem Weingeist eine auch in der Kälte flüssig bleibende Lösung (Seifenspiritus). Seifen der Art sind die sogenannte venetianische Seife (*Sapo venetus*) und die medicinische Seife (*Sapo medicatus*). Die erstere wird im südlichen Europa aus Natronlauge und den geringern Sorten Olivenöls im Grossen bereitet, die zweite soll in pharmaceutischen Laboratorien mittelst Natronlauge und Mandelöls (österreichische Pharmakopöe) oder besten Olivenöls (Reichspharmakopöe) bereitet werden. Die zu diesem Behufe anzuwendende Natronlauge ist hinreichend stark, wenn sie bis zum specifischen Gewicht von 1.2 concentrirt worden. Sie wird in einem vollkommen blanken eisernen oder silbernen Kessel, oder auch in einer mit Draht umstrickten Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzt, darauf auf 7 Gewichtstheile Lauge von der angegebenen Stärke 8 Gewichtstheile Oel oder Oelfett langsam unter Umrühren eingetragen und bei gelindem Feuer das Sieden so lange unterhalten, bis Alles in eine homogene leimartige Masse (Seifenleim) verwandelt ist, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zufügt, um das verdampfte zu ersetzen. Sobald der oben bemerkte Zeitpunkt eingetreten, fügt man eine filtrirte heisse Lösung von Kochsalz, dessen Menge ¼ vom angewandten Oele beträgt, in der dreifachen Wassermenge hinzu, unterhält das Kochen noch eine kurze Weile, giesst hierauf das Ganze in einen irdenen Napf von passender Grösse und stellt diesen bei Seite. Nach 24 Stunden lässt sich die Seife als ein Ganzes von der darunter befindlichen Salzlauge abheben. Sie wird oberflächlich mit destillirtem Wasser abgewaschen, in Stücke geschnitten, im Trockenschranke austrocknen gelassen, dann oberflächlich, wenn kohlensaures Natron ausgewittert sein sollte, abgeschabt, hierauf geschabt, vollends ausgetrocknet und endlich in Pulver verwandelt. — Die Behandlung des Seifenleims mit Kochsalzlösung hat zum Zwecke, eine Scheidung der Seife vom Wasser zu bewirken, welches die überschüssige Lauge und das Glycerin aufnimmt. Manche Pharmakopöen, so die österreichische und die würtembergische, schreiben eine solche Scheidung nicht vor. Dann bleibt aber das Glycerin in der Seife zurück, hindert deren völlige Austrocknung, und bewirkt, dass sie bei längerem Aufbewahren einen unangenehmen Geruch und Geschmack annimmt. Ausserdem ist es auch in solchem Falle schwer, ein Uebermaass an Oel oder an Lauge zu vermeiden. Im ersteren Falle wird die Seife bald ranzig, im zweiten schmeckt sie alkalisch. Oelseife. Bereitung der medicinischen Seife.

Talgseife.

Die Talgseife enthält vorherrschend stearinsaures Natron und liefert mit Weingeist eine in der Kälte gelatinirende Lösung (die Basis des Opodeldocs). Die medicinische Seife der preussischen Pharmakopöe, zu deren Bereitung zur Hälfte Schweinefett angewandt wurde, enthielt viel margarinsaures Natron, dessen weingeistige Lösung der des stearinsauren Salzes ähnlich sich verhält, daher diese Seife auch zur Bereitung von Opodeldoc geeignet war. Dies ist aber mit der medicinischen Seife der neuen Reichspharmakopöe (Ph. Germ. 1872) nicht der Fall, daher auch letztere 2 Th. Hausseife auf 1 Th. medicinische Seife vorschreibt. Eine gute Opodeldocseife lässt sich übrigens sehr leicht mittelst des Stearins des Handels (ein Gemenge aus Stearin- und Palmitinsäure) bereiten. Man erwärmt zu diesem Behufe in einer im Wasserbade befindlichen Porcellanschaale 3 Gewichtstheile Aetznatronlauge von 1,35 specifischem Gewicht und ebensoviel Wasser bis 80° oder darüber und fügt darauf unter Umrühren 5 Gewichtstheile geschmolzenen Stearins hinzu. Die Verbindung geht schnell vor sich. Sobald dies geschehen, nimmt man die Schaale aus dem Wasserbade heraus, rührt bis zu völligem Erkalten, wodurch das Ganze in ein krümeliges Pulver verwandelt wird, welches man auf einem leinenen Seihetuche mit etwas kaltem destillirten Wasser abwäscht, auswindet, dann vollständig austrocknen lässt und endlich in Pulver verwandelt. Ein Gewichtstheil von diesem Pulver giebt mit 24—30 Gewichtstheilen heissem höchst rectificirten Weingeiste eine Lösung, welche beim Erkalten zu einer consistenten durchscheinenden farblosen Gallerte erstarrt.

Opodeldoc-Seife.

Die Alkaliseifen sind ganz besonders als Reinigungsmittel sehr wichtig und unentbehrlich; ihre Wirksamkeit in dieser Beziehung wird durch ihr eigenthümliches Verhalten zum Wasser bedingt. Sie werden nämlich beim Auflösen in vielem Wasser in saure und basische Salze zerlegt; die letzteren wirken reinigend, indem sie die Schmutztheile auflösen und durch Vermittelung der sauren fettsauren Alkalien emulsionartig einhüllen. Diese letztere Beschaffenheit mildert auch anderseits die ätzende Einwirkung des alkalischen Salzes auf das Gewebe und die Oberhaut der Hände (vgl. Berkhausen im Archiv der Pharm., Bd. 201, S. 289 u. ff. und Bd. 202, S. 18).

Verhalten und

Durch alle Lösungen von Erd- und Schwermetalloxydsalzen werden die Alkaliseifen zersetzt und unlösliche Erd- oder Metallseifen gebildet, daher auch die Nichtanwendbarkeit sogenannter harter Wässer zum Waschen mit Seife, es sei denn, man habe vorher durch Aufkochen mit einem Zusatze von kohlensaurem Alkali die in solchen Wässern enthaltenen Kalk- und Magnesiasalze zersetzt, was indess in Betreff der Magnesiasalze auch nur theilweise gelingt. In Wasser, welches einige Procente von Alkalisalzen, besonders Kochsalz, enthält, ist Seife unlöslich, worauf die Scheidung des Seifenleims beim Aussalzen beruht. Dem Kochsalz ähnlich verhalten sich concentrirte Auflösungen von kohlensauren und ätzenden Alkalien, daher sich auch letztere zur Verseifung weniger eignen als verdünnte. Das Cocosnussöl macht jedoch hiervon eine Ausnahme, denn es bedarf zur Verseifung sehr concentrirter Laugen; die gebildete Seife wird selbst durch sehr bedeutende Mengen von Kochsalz schwierig und unvollkommen ausgeschieden, die gewonnene Seife hält sehr viel Wasser (bis über 70 $^0/_0$) zurück und ist ganz besonders geeignet, fremde Stoffe, z. B. Auflösungen von leimgebenden Substanzen, hydratische Kieselsäure, welche das Gewicht und das Volum der Seife vermehren, aufzunehmen.

Prüfung der Seife.

Bei der Prüfung einer Seife auf ihren technischen Werth hat man sein Augenmerk wesentlich auf den Gehalt an Feuchtigkeit und an in Weingeist unlöslichen Beimengungen zu richten. Um die erstere zu ermitteln, werden 5 Gramme von

der auf das feinste geschabten fraglichen Seife in einer tarirten Porcellanschaale unter einer Glasglocke über Schwefelsäure so lange hingestellt, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkbar ist. Letztere entspricht dem Wassergehalt. Behufs der Ermittelung der im Weingeist unlöslichen Beimengungen schüttet man den ausgetrockneten Rückstand in ein Digerirkölbchen, übergiesst mit dem zehnfachen Gewichte stärksten Weingeistes, erhitzt eine Zeitlang im Wasserbade bis zum Sieden, giesst dann auf ein tarirtes Filter, süsst den Rückstand im Filter noch einige Male mit heissem Weingeiste aus, lässt dann das Filter trocken werden und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge der vom Weingeiste nicht gelösten Theile. — Die medicinische Seife soll in Weingeist vollständig löslich sein und die Lösung beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers keine Fällung erfahren.

§ 126. Eine seifenartige Verbindung von besonderem pharmaceutischen Interesse ist endlich noch das sogenannte Bleipflaster (*Emplastrum Plumbi simplex*), welches durch Kochen von geschlämmter Bleiglätte mit Baumöl gewonnen wird und im Wesentlichen aus anderthalb-basisch-ölsäurem Bleioxyd ($3PbO2C^{36}H^{33}O^{3}$) besteht. Behufs der Bereitung werden 9 Gewichtstheile Olivenöl in einem geräumigen kupfernen Kessel bis auf etwa 130—140° C. erhitzt, man entfernt dann den Kessel vom Feuer und trägt unter fortdauerndem Umrühren mit einem breiten hölzernen Spatel 5 Gewichtstheile feingeschlämmte Bleiglätte mittelst eines Siebes, um alle Klümpchen zu vermeiden, ein. Sobald alle Glätte eingetragen, setzt man den Kessel wiederum auf das Feuer und lässt bei ununterbrochenem Rühren heisses Wasser behutsam in einem dünnen Strahle zufliessen. Zeigt sich hierbei ein eigenthümliches knisterndes Geräusch, so hat das Oel noch die hinreichend hohe Temperatur, und man fährt unter fortdauerndem Umrühren mit dem behutsamen Zufügen von Wasser fort, bis das Geräusch nicht mehr wahrgenommen wird. Sobald dies der Fall, hält man mit dem laufenden Wasserzusatz ein, und beginnt damit erst dann wieder, wenn bei einem probeweisen Zutröpfeln das erwähnte prasselnde Geräusch sich wieder hören lässt. Das Feuer unter dem Kessel muss übrigens während der ganzen Operation ein mässiges sein, auch muss man darauf Acht haben, den Kessel sofort vom Feuer zu entfernen, wenn der Inhalt bedeutend in die Höhe zu steigen anfängt. Sobald die anfangs röthliche Farbe des Gemenges in eine grauweisse übergegangen, die Masse auch beim Umrühren grosse Blasen wirft, kann die Pflasterbildung als vollendet angesehen werden, wovon man sich auch noch näher überzeugen kann, indem man etwas von der Masse von dem Spatel ab in kaltes Wasser tröpfelt und innerhalb des Wassers malaxirt. Sollte sich bei dieser letztern Probe die Masse noch als etwas zu weich herausstellen, so muss das Kochen noch eine kurze Weile fortgesetzt werden. Beim Ausmalaxiren bleibt das Glycerin in dem Wasser zurück, ein grosser Theil desselben ist aber beim Kochen des Pflasters theils zerstört, theils mit den hoch erhitzten Wasserdämpfen verflüchtigt worden, daher sich auch in dem Malaxirwasser im Verhältnisse nur wenig vorfindet. Bleipflaster.

---

§ 127. Das im Vorhergehenden als ein sehr allgemeines Product der Entmischung der neutralen Fette unter dem Einflusse von Mineralbasen, Mineralsäuren und hoch erhitzter Wasserdämpfe erwähnte Glycerin hat in neuerer Zeit eine vielfache und sehr ausgebreitete Anwendung erfahren. Es wird in den Stearinsäurefabriken als Nebenproduct gewonnen und kommt gegenwärtig sehr rein, in Folge nachträglicher Destillation im Wasserdampfstrome, und zu verhältnissmässig sehr niedrigem Preise im Handel vor. Es stellt eine farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte und geruchlose, syrupige Flüssigkeit von 1,24—1,25 (wenn vollkommen wasserfrei von 1,267 bei + 15° C.) specif. Gewichte dar, wird bei — 30° gummiartig und fast fest. Es ist unter Umständen krystallisirbar, siedet zwischen 280 und 290° C., erleidet aber dabei eine theilweise Zersetzung (vgl. unten), verdampft beim Siedepuncte des Wasser schon Glycerin.

merklich, erleidet durch Lufteinwirkung keine Oxydation, ist mit Wasser, Weingeist, ätherhaltigem Weingeiste, nicht aber mit reinem Aether und Chloroform mischbar, giebt für viele Körper ein gutes Lösungsmittel ab, darunter auch solche, die nicht vom Wasser (Iodschwefel, Iodquecksilber, Chinin, Morphin) und nicht vom Weingeist (Brechweinstein) gelöst werden. Auch manche Metalloxyde, so Blei- und Kupferoxyd, werden davon gelöst. Es schmeckt sehr süss, daher auch der Name. — Glycerin findet sich übrigens auch, obwohl in geringer Menge, in den Producten der weinigen Gährung, so im Weine und Bier.

Verhalten gegen Reagentien.

Glycerin, welches zur arzneilichen Anwendung bestimmt ist, muss farblos, geruchlos und gegen Reagenspapiere vollkommen neutral sich verhalten, darf durch starken Weingeist nicht getrübt werden, weder vor noch nach Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur weingeistigen Mischung; ebenso auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, Kalkwasser und eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd weder vor, noch nach Zusatz von wenig reinem Salmiakgeist. Mit Aetzkalilösung versetzt und erwärmt, darf es keinen ammoniakalischen Geruch entwickeln, keine Färbung erleiden, auch unter solchen Verhältnissen die Reduction von Kupferoxydhrat zu Kupferoxydul nicht veranlassen, endlich mit einem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf weissem Porcellan bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunstet keinen schwarzen Fleck hinterlassen.

---

Chemische Verhältnisse des Glycerins.

Das Glycerin bietet in seinem chemischen Verhalten mehrere höchst interessante Gesichtspunkte dar. Im concentrirtesten Zustande, wie man es durch Verdunsten im luftleeren Raume bei + 100° C. erhält, ist es der empirischen Formel $C^6H^8O^6$ entsprechend zusammengesetzt. Das chemische Verhalten den Säuren gegenüber weist aber, wie schon oben angegeben, auf die rationelle Formel $C^6H^5O^3 3HO$ hin, von welchem Wasser 1, 2 oder auch 3 Aequivalente durch ebensoviel Aequivalente Säure substituirt werden können, wodurch die Mono-, Di- und Triglyceride entstehen. Zu den letzteren gehören, wie schon oben erwähnt, die natürlichen verseifbaren neutralen Fette. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure liefert es den sauren Aethersalzen ähnliche gepaarte Säuren, so Glycerinschwefelsäure = $HO(C^6H^5O^3{}^{SO^3}_{2HO})SO^3$ und Glycerinphosphorsäure = $2HO(C^6H^5O^3 2HO)PO^5$, in welchen Verbindungen das zunächst isolirte stehende Wasser durch eine entsprechende Menge fixer Basis vertreten werden kann. Concentrirteste Salpetersäure verwandelt das Glycerin in eine höchst gefährliche, explodirende Verbindung, das sogenannte Nitroglycerin (auch Glonoïn, Sprengöl genannt) = $C^6{}^{H^5}_{(NO^4)^3}O^6$ welches aber auch eben so gut als salpetersaures Glyceryloxyd oder Trinitrin = $C^6H^5O^3 3NO^5$ aufgefasst werden kann, da es in der That unter der Einwirkung einer Lösung von Kalihydrat in salpetersaures Kali und Glycerin, d. h. Glyceryloxydhydrat, sich umsetzt. Die Bereitung und Handhabung erfordert die grösste Vorsicht. Concentrirte Chromsäurelösung giebt mit Glycerin ebenfalls eine heftig explodirende Mischung (vgl. Böttger's polytechn. Notizbl. 1875. S. 335). — Durch minder concentrirte Salpetersäure wird das Glycerin zunächst zu Glycerinsäure = $HO,C^6H^5O^7$, dann zu Oxalsäure oxydirt.

Ueberführung des Glycerins in Propionsäure.

Wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von Glycerin mit gut gewaschener Hefe mehrere Monate lang in einem offenen Gefässe bei einer Temperatur von 20—30° C. unter zuweiligem Ersatze des verdunstenden Wassers sich selbst überlässt, so wird sie sauer; wird nun die sich bildende Säure von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so tritt zuletzt ein Zeitpunkt ein, wo die Säurebildung aufhört. Wird nun die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, so erhält man ein saures Destillat, worin nebst etwas Essigsäure und Ameisensäure hauptsächlich viel Propionsäure = $HO,C^6H^5O^3$ enthalten ist. — Für sich der Destillation in gewöhnlicher Weise unterworfen, kommt das Glycerin bei 290° C. zum Sieden, verdampft theilweise unzersetzt, zerfällt aber zum grossen

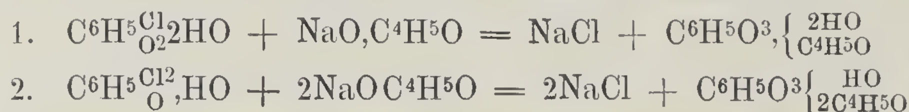
Acrolein und Acrylsäure.

Theil in neue Producte, nämlich entzündliche Gase, Essigsäure, Wasser und eine eigenthümliche scharfe, die Augen zu Thränen reizende Substanz, daher auch Acrolein genannt, $= C^6H^4O^2$. Bei der Destillation mit wasserleerer Phosphorsäure oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali liefert es beide letztere Produkte fast allein. Das Acrolein, eine äusserst flüchtige, leicht zersetzbare Substanz, geht durch Oxydation leicht in Acrylsäure $= HO,C^6H^3O^3$ über, als deren Aldehyd es sich verhält; in ähnlicher Beziehung steht es auch zum Allylalkohol ($C^6H^6O^2$), aus welchem es ebenfalls in ähnlicher Weise wie Acetaldehyd aus Weinalkohol erzeugt werden kann, nämlich durch Entziehung von 2H. — Mit Kalihydrat erhitzt, liefert Glycerin: Essigsäure, Ameisensäure und Wasserstoff, nämlich: $C^6H^8O^6 + 2KOHO = 2HO + KOC^4H^3O^3 + KOC^2HO^3 + 4H$. — Mit $PI^2$ (durch Eintragen von Iod in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und darauf folgendes Abdestilliren des letztern aus dem Wasserbade dargestellt) der Destillation unterworfen liefert es unter stürmischer Reaction Allyliodür $= C^6H^5I$, nämlich: $2C^6H^8O^6 + PI^2 = 4HO + C^6H^5O^3{}^{PO^3}_{2HO} + I + C^6H^5,I$ (gleichzeitig tritt als secundäres Product auch Propylengas $= C^6H^6$ auf, welches in der gegebenen Gleichung nicht aufgenommen ist). Das also gewonnene Allyliodür kann mittelst Rhodankaliums (KRh) oder Rhodansilbers (AgRh) in Iodkalium oder Iodsilber und Allylrhodanür $= C^6H^5,Rh$ oder $C^6H^5,C^2NS^2$ übergeführt werden, welches mit dem ätherischen Senföl identisch ist (vgl. N. Jahrb. der Pharmac. v. Walz u. Winkler. B. VIII, S. 257). Wurtz hat die Verbindung $C^6H^5I$ wieder in Glycerin zurückgeführt, indem er dieselbe durch Einwirkung von Brom zunächst in $C^6H^5Br^3$, dieses dann durch Einwirkung von $3(AgO\overline{Ac})$ in $C^6H^5O^33\overline{Ac}$ verwandelte und auf letztere Verbindung (Triacetin) endlich Kalihydrat einwirken liess, nämlich: $C^6H^5O^33\overline{Ac} + 3KOHO = 3KO\overline{Ac} + C^6H^8O^6$. — Durch Einwirkung von Natrium, ebenso auch von mittelst Wasserstoffs reducirtem Eisen kann dem Allyliodür das Iod entzogen und das Allyl isolirt werden. Es ist eine ölige Flüssigkeit von durchdringendem ätherischem Geruche, bei $+ 59^0$ C. siedend (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 100, S. 361).

Ueberführung in Hydrine.

In neuerer Zeit haben Berthelot und Luca noch eine andere merkwürdige Gruppe von aus dem Glycerin oder Glyceryloxydtrihydrat abgeleiteten Verbindungen kennen gelehrt, welche sie bei der Behandlung von Glycerin mit Chlorwasserstoff oder Chlorphosphor, sowie mit Bromphosphor und Iodwasserstoff erhielten, und welche sich als Glyceryloxydhydrat betrachten lassen, dessen basischer Sauerstoff partiell oder auch ganz durch Haloide ersetzt ist, und dessen basische Eigenschaften sich auch in dem Maasse vermindert haben. Wenn z. B. in dem dreisäurigen Glyceryloxyd für eins der drei Sauerstoffäquivalente 1 Aequivalent Chlor eintritt, so resultirt ein Dioxyd von der Formel $C^6H^5,{}^{Cl}_{O^2}$, welches nun nur noch 2 Aequivalente Wasser oder Säure aufnimmt, und in gleicher Weise entsteht durch Austausch zweier Sauerstoffäquivalente durch ebensoviel Chloräquivalente oder durch je 1 Aequivalent Chlor und Brom das einsäurige Dichlorglyceryloxyd $= C^6H^5{}^{Cl^2}_{O}$, oder Chlorbrom-Glyceryloxyd $= C^6H^5,\substack{Cl\\Br\\O}$, deren Hydrate nach der Formel $C^6H^5{}^{Cl^2}_{O},HO$ und $C^6H^5\substack{Cl\\Br\\O}HO$, und deren essigsaure Verdindungen nach der Formel $C^6H^5,{}^{Cl^2}_{O},\overline{Ac}$ und $C^6H^5\substack{Cl\\Br\\O}\overline{Ac}$ zusammengesetzt sind. Berthelot und Luca haben diese merkwürdigen Verbindungen mit dem wenig bezeichnenden allgemeinen Namen Hydrine belegt. So ist beispielsweise Chlorhydrin = Chlorglyceryldioxydhydrat $= C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}2HO$; und Diacetochlorhydrin die entsprechende essigsaure Verbindung $= C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}2\overline{Ac}$. Monobromhydrin ist $C^6H^5{}^{Br}_{O^2}2HO$, Dibromhydrin ist $C^6H^5{}^{Br^2}_{O}HO$, Tribromhydrin ist $C^6H^5Br^3$, folglich: Glycerylbromid $= GlBr^3$, entsprechend dem Glyceryloxyd $= GlO^3$. Das Glyceryloxyd, auch Glyceryläther genannt, ist isomer (heteromer) mit Propionsäureanhydrid $= C^6H^5O^3$ oder $(C^4H^5,C^2O^2)O$; das Glycerylbromid oder Tribromhydrin, eine zwischen 175 und $180^0$ C. siedende Flüssigkeit, ist isomer mit Allyltribromid, eine krystallinische

Substanz, welche bei + 16° schmilzt und bei 217—218° siedet, und heteromer mit Monobrompropylenbromid = $C^6{}^{H^5}_{Br},Br^2$, eine bei 195° C. siedende Flüssigkeit. — Wird Dichlorhydrin ($C^6H^5{}^{Cl^2}_{O},HO$) mit höchstconcentrirter Aetzkalilösung geschüttelt und dann destillirt, so ist das erstere hierbei unter Bildung von Chlorkalium in sogenanntes Epichlorhydrin ($C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}$) übergeführt worden. Dieses letztere ist eine sehr bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche etwas unterhalb 120° siedet, mit Weingeist und Aether, nicht aber mit Wasser mischbar ist. Dibromhydrin giebt unter ähnlichen Verhältnissen Epibromhydrin. Es sind somit diese Epihydrine aufzufassen als Glyceryloxyd, von dessen 3 Aeq. basischen Sauerstoffs das eine durch 1 Aeq. Chlor oder Brom substituirt ist. Durch Substituirung des Halogens durch ein Aetherradical (Aethyl, Amyl u. s. w.) entstehen die äthylirten Glycide, z. B. Aethylglycid = $C^6H^5{}^{Ae}_{O^2}$ u. s. w. — Wenn Dichlorhydrin, ebenso Monochlorhydrin auf Aethyloxyd-Natron einwirken, so entstehen neben Chlornatrium äthylirte Glycerine oder Aethyline, d. h. Glycerin, von dessen basischem Wasser 1 oder 2 Aeq. durch Aethyloxyd substituirt sind, nämlich:



1. $C^6H^5{}^{Cl}_{O^2}2HO + NaO,C^4H^5O = NaCl + C^6H^5O^3,\left\{{2HO \atop C^4H^5O}\right.$

2. $C^6H^5{}^{Cl^2}_{O},HO + 2NaOC^4H^5O = 2NaCl + C^6H^5O^3\left\{{HO \atop 2C^4H^5O}\right.$

Iodhydrin. Eine vom Chlor- und Bromhydrin abweichende Zusammensetzung bietet das Iodhydrin dar, welches bei der Einwirkung von concentrirtem Iodwasserstoff auf Glycerin entsteht. Die Reaction geht zwischen 2 Aequivalenten Glycerin und 1 Aequivalent Iodwasserstoff vor sich, unter Austritt von 6 Aequivalenten Wasser entsteht das sogenannte Iodhydrin, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^{11}O^6I$ entspricht, und dessen chemische Constitution durch die rationelle Formel: $C^6H^5{}^{O^2}_{I}\left\{{HO \atop C^6H^5O^3}\right.$, veranschaulicht werden kann. Es ist demnach Glycerin, worin 1 Aequivalent basischer Sauerstoff durch 1 Aequivalent Iod, und 1 Aequivalent Hydratwasser durch 1 Aequivalent Glyceryloxyd substituirt ist. Dieses Iodhydrin ist in reinem Zustande eine neutrale syrupige Flüssigkeit von goldgelber Farbe und süssem Geschmacke, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, zerfällt bei längerer Digestion mit Kalilauge in Iodkalium, Glycerin und Glyceryloxyd, nämlich: $C^{12}H^{11}O^6I + KO + 2HO = KI + C^6H^8O^6 + C^6H^5O^3$. Letzterer Körper ist destillirbar. Das Iodhydrin ist möglicherweise die Form, in welcher im Leberthran das Iod enthalten ist. — Epiiodhydrin wird erhalten durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Iodkalium auf 100° C.; es siedet bei 160° C.

---

Die Wachsarten. § 128. Zu den Fettkörpern in naher Beziehung stehen die **Wachsarten**, und zwar sowohl in Betreff der Zusammensetzung, als auch des Verhaltens. Sie bestehen wie jene nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar ebenfalls mit bedeutendem Vorherrschen der beiden ersteren; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, werden aber noch weit unter dem Siedepunkte des Wassers (65—85°) flüssig, lassen sich unzersetzt nicht verflüchtigen, erhitzt einem brennenden Körper genähert fangen sie leicht Feuer und brennen dann mit stark leuchtender Flamme fort, daher auch die Anwendung zu Leuchtkerzen. Sie sind leichter als Wasser, darin unlöslich, meistens sehr wenig löslich in Weingeist und Aether, und sowohl hierdurch als auch durch ihre Knetbarkeit zwischen den Fingern von den eigentlichen Fettsubstanzen unterschieden. Die natürlichen Wachsarten sind wie die natürlichen Fettsubstanzen mehrentheils Gemenge aus mehreren in Betreff der quantitativen Zusammensetzung und des speciellen Verhaltens unter sich verschiedenen besonderen Körpern. Diese letzteren sind entweder schon ursprünglich sauer, oder sie werden

unter dem Einflusse der Alkalien zu Säuren, jedoch ohne gleichzeitige Bildung von Glycerin. Mit Salpetersäure behandelt, liefern sie dieselben sauren Oxydationsproducte wie die sauren Verseifungsproducte der Fettkörper unter gleichen Verhältnissen.

Besonders wichtig in Betreff der Häufigkeit seiner Production und Verwendung ist das **Bienenwachs** (*Cera apiaria*). Es ist ein Product der Bienen, welches durch den Lebensprozess derselben aus den zuckerigen Bestandtheilen ihrer Nahrung erzeugt wird. Es ist gelb, riecht eigenthümlich, wird von Chloroform (1:10) vollständig gelöst, nicht aber von Weingeist und Aether (vgl. u.), besitzt ein spec. Gew. zwischen 0,965 und 0,970 bei + 15—17½° C., schmilzt zwischen 62 und 63° C., wird in dünnen Lagen durch Einfluss von Licht und Luft geruch- und farblos, an den Kanten durchscheinend und weniger schmelzbar (64—65°). In höherer Temperatur wird es zersetzt und liefert der Destillation unterworfen ein butterartiges Destillat (*Butyrum Cerae*), welches bei wiederholter Destillation in ein dünnflüssiges öliges Product (*Oleum Cerae*) übergeht, woraus in der Kälte sogenanntes Wachsparaffin (Melèn = $C^{60}H^{60}$) auskrystallisirt. Das Bienenwachs ist im Wesentlichen ein Gemenge aus drei verschiedenen Substanzen, welche **Cerolein**, **Cerotinsäure** (**Cerin**) und **Myricin** genannt werden, und mittelst starken Weingeistes, worin sie in sehr verschiedenem Grade löslich sind, halbwegs von einander getrennt werden können. Behandelt man nämlich Bienenwachs mit kochendem starken Weingeiste, so werden zunächst die beiden erstern Gemengtheile gelöst. Die Cerotinsäure, 20—25%, betragend, fällt aber beim Erkalten grösstentheils nieder, während das Cerolein, höchstens 5%, gelöst bleibt. Die Cerotinsäure hat die Zusammensetzung $HO,C^{54}H^{54}O^3$. Das Myricin, 70—75%, ist im Weingeist kaum löslich, bleibt daher bei der Behandlung des Wachses mit kochendem Weingeiste zurück, wird aber von kochendem Aether aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten als ein krystallinisches Pulver ab. Es hat die Zusammensetzung $C^{92}H^{92}O^4$, ist ursprünglich neutral, wird aber unter der Einwirkung erhitzter concentrirter alkalischer Laugen in Palmitinsäure = $C^{32}H^{31}O^3$, welche an das Alkali geht, und unter Aufnahme von HO in ein neutrales Wachs, **Melissin** genannt, übergeführt. Das Melissin entspricht dem Aethal und kann als Melissyloxydhydrat = $HO,C^{60}H^{61}O$ betrachtet werden, und das Myricin wäre demnach palmitinsaures Melissyloxyd = $C^{60}H^{61}O, C^{32}H^{31}O^3$. Die Cerotinsäure schmilzt bei 78°, das Myricin bei 72°, das Cerolein bei 28½° C. Bienenwachs.

Das Bienenwachs wird häufig verfälscht, theils mit durchaus fremdartigen eingerührten Stoffen (Sand, Ziegelmehl, Erbsenmehl), theils mit anderen damit zusammen schmelzbaren harzigen oder fettigen Substanzen (Harz, Stearin, Talg, Paraffin). Um die ersten Verunreinigungen zu entdecken, schmilzt man eine gewogene Menge von dem Wachs bei gelindem Feuer und giesst das Geschmolzene in ein nach oben sich erweiterndes Kelchglas, worin bereits heisses Wasser sich befindet und lässt erkalten. Die fremden Substanzen fallen zu Boden, das Wachs dagegen sammelt sich auf der Oberfläche und kann nach dem Erkalten abgehoben und gewogen werden. — Um Harz oder Stearin zu ermitteln, kocht man eine kleine Probe von dem Wachs 4—5 Minuten lang mit dem 20fachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes, wo das unlösliche Myricin zurückbleibt, und lässt dann vollkommen erkalten, wobei die Cerotinsäure sich fast gänzlich ausscheidet, und vermischt hierauf das Filtrat mit Wasser. War das Wachs frei von Stearinsäure und Harz, so ist die hierbei eintretende Trübung nur sehr unbedeutend. Enthält es aber, wenn auch nur 1 Proc. Stearinsäure oder Fichtenharz, so wird beim Zusatze des Wassers eine starke deutlich wahrnehmbare Trübung eintreten. — Um Talg, welches wegen seiner Unlöslichkeit in Weingeist auf solche Weise nicht ermittelt werden kann, zu entdecken, werden 2 Grm. (½ Drachme) mit 100 Kub.-Cent. (3 Unzen) einer verdünnten Natronlauge, welche nur 4 Decigrm. oder 6½ Grane trockenes Aetznatron enthält, 2—3 Minuten lang gekocht. Die seifenhaltige Flüssigkeit wird hierauf mit verdünnter Salzsäure übersättigt und erwärmt. Das ausgeschiedene Wachs wird zwischen Fliesspapier getrocknet und dann derselben Behandlung, wie bei der Prüfung auf Stearinsäure, unterworfen. Man kann auf diese Weise noch 1 Proc. Talg auffinden (**Fehling**). — Behufs der Prüfung auf Paraffin erwärmt man ein nussgrosses Stück von dem Wachs in einer Porcellanschaale mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure. Nach dem Schmelzen des Wachses tritt eine ziemlich heftige Reaction ein. Nachdem die Gasentwickelung schwächer geworden, fährt man mit dem Erwärmen noch wenige Prüfung des Wachses.

Minuten fort und lässt hierauf erkalten. Es findet sich dann das Paraffin über der Schwefelsäure als erstarrte durchscheinende Schicht, welche leicht abgehoben werden kann (Landolt). — Eine von R. Wagner angegebene Prüfung auf hydrostatischem Wege nach derselben Richtung hin beruht darauf, dass reines Wachs, dessen spec. Gew. zwischen 0,965 und 0,969 schwankt, in Weingeist von 0,961 spec. Gew. untersinkt, dagegen aufschwimmt, wenn demselben 20 Proc. und darüber Paraffin, dessen spec. Gew. = 0,869—0,877, beigemischt ist (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie V, S. 279 u. ff.).

Chinesisches Wachs.

Dem Bienenwachs in Betreff der Abstammung verwandt ist das chinesische Wachs; es wird ebenfalls von einem Insect aus der Familie der Hymenopteren (*Coccus ceriferus*) producirt. Es hat das Ansehen des Wallraths, schmilzt bei 83⁰, ist in heissem Weingeist und Aether sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Steinöl, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Die empirische Zusammensetzungsformel ist $C^{108}H^{108}O^{4}$, die rationelle $C^{54}H^{55}O$, $C^{54}H^{53}O^{3}$, d. h. es ist cerotinsaures Cerotyloxyd, denn in der That verwandelt es sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in cerotinsaures Kali und einen aus dem Cerotyloxyd unter Aneignung des Hydratwassers des Kalihydrats entstandenen neutralen Körper, welcher Cerotin, auch Cerotylalkohol = $C^{54}H^{56}O^{2}$ genannt worden, und bei der trockenen Destillation in Wasser und Cerotèn = $C^{54}H^{54}$ zerfällt.

Japanisches Wachs.

Das sogenannte japanische Wachs, schon bei 48⁰ schmelzend, in wässerigem Weingeist von 0,990 spec. Gew. bei + 15⁰ C. untersinkend, ist ein Pflanzenfett, wesentlich aus Palmitin und Olein bestehend, und stammt von *Rhus succedanea* ab. Das sogenannte Palmenwachs, ebenfalls vegetabilischen Ursprungs (von *Ceroxylon andicola*), ist ein Gemenge aus einem in Weingeist und Aether löslichen Harz (Palmenwachsharz oder Ceroxylin) und einer in kaltem Weingeist sehr wenig löslichen Wachssubstanz, welche erst über 70⁰ schmilzt. Das Harz schmilzt erst über 100⁰.

## 4. Die Gruppe der flüchtigen Fettstoffe.

Gewinnung der flüchtigen Oele.

§ 129. Wenn stark riechende Pflanzentheile in einem Destillationsapparate mit Wasser gekocht werden, so werden als Destillat gewöhnlich zwei Flüssigkeiten erhalten, eine wässerige und eine verhältnissmässig nur wenig betragende ölige, welche auf ersterer schwimmt, zuweilen aber auch darin untersinkt.*) Die ölige Substanz stellt das riechende Princip der Pflanzentheile dar; wegen seiner Nichtmischbarkeit mit Wasser und anderweitigen fettigen Beschaffenheit wird dieses riechende Princip Oel, und wegen seiner Verflüchtigbarkeit flüchtiges Oel, oder, da es bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer flüssig ist, im Allgemeinen auch flüchtiger Fettstoff genannt. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe werden gewöhnlich auch als ätherische Oele oder Essenzen, die starren aber als Campher im weiteren Sinne bezeichnet.

Die ätherischen Oele sind nicht immer Educte.

Das durch Destillation eines Pflanzenstoffes mit Wasser gewonnene flüchtige Oel ist übrigens nicht immer ein Educt aus ersterem, zuweilen ist es auch Product der unter Vermittelung des Wassers stattfindenden Wechselwirkung zwischen gewissen in dem angewandten Material enthal-

*) Damit eine solche Scheidung stattfinde, ist es bei manchen riechenden Substanzen nothwendig, das gewonnene wässerige Destillat zu wiederholten Malen über neue Portionen von der riechenden Substanz zu destilliren (cohobiren, daher auch der Ausdruck Cohobation für solche wiederholte Destillation). Zuweilen wird auch dem cohobirten Destillate Kochsalz zugefügt, um dadurch die Löslichkeit des Oels in Wasser zu vermindern und den Siedepunkt zu erhöhen, und hierauf von Neuem destillirt.

tenen Stoffen, welche sonst nichts mit flüchtigen Oelen gemein haben, so z. B. das flüchtige Bittermandelöl (vgl. § 197), das flüchtige Senföl (vgl. § 131. C), die sogenannten Fermentole, ätherische Oele, welche sich durch Gährung aus Pflanzentheilen erzeugen, die bei unmittelbarer Destillation mit Wasser kein oder ein anderes ätherisches Oel liefern. Zu diesen letztern gehören unstreitig auch die sogenannten Fuselöle, welche bei der weinigen Gährung gemengter zuckeriger Flüssigkeit auftreten und den weinigen Producten einen je nach dem Ursprunge des Gährguts verschiedenen Geruch und Geschmack ertheilen. Auch bei manchen andern chemischen Reactionen werden Producte erzeugt, welche in ihrem allgemeinen Verhalten ätherischen Oelen nicht allein vollkommen gleichen, sondern zuweilen auch mit solchen identisch sind, die auf gewöhnlichem Wege gewonnen worden sind. So wird bei der Destillation von verdünnter Schwefelsäure mit Kleie das flüchtige Kleienöl (Furfurol), mit Tangen das flüchtige Tangöl (Fucusol), mit Farren das flüchtige Farrenöl erhalten. Salicin, mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, giebt dasselbe Oel, welches die Blüthen von *Spiraea Ulmaria* bei der Destillation mit Wasser liefern. Proteïn- und Leimsubstanzen in gleicher Weise behandelt, liefern unter andern Producten auch flüchtiges Mandelöl. Endlich findet sich auch unter den Producten der trockenen Destillation nichtflüchtiger organischer Körper eine nicht geringe Anzahl von Körpern vor, welche durch ihre allgemeinen Verhältnisse den natürlichen flüchtigen Fettstoffen sich anreihen. Man begreift dieselben unter dem Sammelnamen flüchtige Brandöle oder pyrogene flüchtige Fettstoffe.

§ 130. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe, also die ätherischen Oele im engern Sinne, erscheinen, frisch bereitet, mehrentheils farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, doch besitzen einige allerdings eine eigenthümlich wesentliche Farbe, wie z. B. das Chamillenöl und das Schafgarbenöl, welche schön blau gefärbt sind. An der Luft färben sich die meisten allmählich dunkel, in Folge einer Veränderung, welche sie durch Absorption von Sauerstoff erleiden, wodurch sie auch dickflüssiger werden (verharzen) und die wohlriechenden an Wohlgeruch verlieren. — Sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch, übereinstimmend mit dem der Vegetabilien, von denen sie abstammen, und einen aromatisch scharfen Geschmack. Auf Thiere und Menschen wirken sie als Reizmittel, können in grösseren Dosen leicht Magenentzündung hervorrufen, sogar giftig wirken. — Sie verhalten sich dem polarisirten Lichtstrahle gegenüber theils inactiv (z. B. *Ol. Cinnamomi*, *Caryophyllorum*, *Sassafras* (das von Grimaux geprüfte Oel verhielt sich activ nach rechts), *Amygdalarum amar.*, *Laurocerasi*, *Rosarum*), theils activ, und zwar bald rechts (z. B. *Ol. Carvi*, *Foeniculi*, *Anethi*, *Coriandri* und fast alle von Aurantiaceen abstammenden Oele, bald links (z. B. *Ol. Lavendulae*, *Menthae pip.* und *crisp.*, *Majoranae*) ablenkend, doch ist der Betrag dieser Wirksamkeit bei den verschiedenen Oelen sehr verschieden und auch bei Oelen von gleichem pflanzlichen Ursprunge nicht immer constant, und sogar die Art der Wirksamkeit zeigt sich zuweilen bei Oelen von sehr verwandter pflanzlicher Abstammung verschieden, so lenkt das von *Pinus Strobus* abstammende amerikanische Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, das von *Pinus maritima* und *Abies alba* abstammende französische Terpen-

Allgemeine Eigenschaften der flüchtigen Oele.

tinöl nach links ab, woraus hervorgeht, dass das Polarisationsinstrument nur mit grosser Vorsicht als Prüfungsmittel der ätherischen Oele auf Aechtheit und Güte benutzt werden kann (vgl. Luboldt in Wittstein's Vierteljahresschrift IX, 552). — Ihr Siedepunkt ist selten niedriger (Steinöl und ähnliche pyrogene flüchtige Fettstoffe), mehrentheils aber bedeutend höher als der des Wassers; mehrentheils haften sie sehr stark an das Glas, nehmen in Folge dessen leicht eine ihren eigentlichen Siedepunkt übersteigende Temperatur an und werden dabei in ihren physikalischen Eigenschaften verändert. — Sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entzündlich und brennen dann mit starkrussender Flamme fort; einige entzünden sich beim Vermischen mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung aus dieser und concentrirter Schwefelsäure. Auch Iod bringt mit manchen (Terpentinöl, Lavendelöl, Citronöl u. a.) eine Verpuffung hervor, ebenso Brom, jedoch ohne Lichterscheinung, während andere Iod ohne alle Erhitzung auflössen (z. B. Pfeffermünzöl, Krausemünzöl, Zimmtöl), die Eigenschaft, damit zu explodiren, aber durch einen Zusatz von einer der ersteren erlangen. Man hat daher auch hierauf ein Verfahren gegründet, einen Zusatz von Terpentinöl zu theurern Oelen der letztern Art zu entdecken. Die Ergebnisse sind aber unzuverlässig. — Sie lösen Schwefel, Phosphor und überhaupt die meisten Körper auf, welche auch von fetten Oelen aufgenommen werden. — Sie sind mit Wasser nicht mischbar, schwimmen darauf auf oder sinken darin unter, je nachdem sie specifisch leichter (die sauerstofffreien ohne Ausnahme, aber auch viele sauerstoffhaltige) oder specifisch schwerer (manche sauerstoffhaltige, so Nelkenöl, Zimmtöl, Bittermandelöl, und die schwefelhaltigen, so das ätherische Senföl) als Wasser sind. In allen Fällen nimmt aber das Wasser etwas von dem Oele auf und erlangt dadurch dessen Geruch und Geschmack. Aber auch das vom Wasser wieder getrennte Oel hat in manchen Fällen etwas Wasser aufgenommen, wie leicht erkannt werden kann, wenn etwas von dem Oele mit dem 3 bis 4fachen Volum Petroleumäthers geschüttelt wird — es tritt eine Trübung von sich ausscheidenden Wassertröpfchen ein. — Mit stärkstem Weingeist, Aether, stärkster Essigsäure und fetten Oelen dagegen sind sie in jedem Verhältnisse mischbar, ebenso auch unter einander.

Prüfung der ätherischen Oele auf Reinheit.

Die zuletzt erwähnten Verhältnisse werden nicht selten benutzt, um theure ätherische Oele zu verfälschen, und zwar entweder mit einem fetten Oele, oder mit Weingeist, oder endlich mit einem wohlfeilern ätherischen Oele.

Einen Zusatz von fettem Oele entdeckt man, wenn man einen Tropfen von dem Oele auf Papier erwärmt, wo dann ein Fettfleck zurückbleibt. Man kann auch das fragliche Oel mit seinem gleichen Gewichte alkoholisirten Weingeistes vermischen, der es vollkommen auflöst, wenn es rein ist, nicht aber, wenn fettes Oel vorhanden, ausgenommen jedoch Ricinusöl, das in solchem Weingeiste ebenfalls löslich ist. Oder man destillirt mit Wasser, wo dann das nichtflüchtige fette Oel zurückbleibt und auf dem rückständigen Wasser schwimmt.

Die Verfälschung mit Weingeist lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln: a) bei schweren Oelen am schnellsten durch Ermittelung des specifischen Gewichts; b) man schüttelt das Oel in einem schmalen Probircylinder mit einem gleichen Volum Wasser oder Kochsalzlösung. Ist nun die Menge des Weingeistes nicht unbeträchtlich, so erhält das Wasser ein milchigtes Ansehen, und das Volum des Oels nimmt ab; c) das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt und dann ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert sich das Chlorcalcium nicht; enthält es nur wenig Wein-

geist, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf; enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin. Man bringt dann noch ein Stücken hinein und vergleicht endlich das Volum des übriggebliebenen Oels mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war. Sollte übrigens das zweite Stückchen Chlorcalcium durch den aufgenommenen Weingeist nicht flüssig geworden sein, so hat man nur nöthig, einige Tropfen Wasser zuzufügen, um ein Liquidum mit horizontaler Fläche unter dem Oele zu erhalten; d) man vermischt einige Tropfen von dem Oele, welches geprüft werden soll, mit klarem fetten Mandelöle und schüttelt — war das Oel rein, so entsteht ein klares Gemisch, enthielt es Weingeist, so wird es trübe; endlich e) durch Abdestilliren aus dem Wasserbade — der Weingeist destillirt mit wenigem Oele über, der allergrösste Theil des letzteren bleibt zurück. — Weitere Prüfungen nach gleicher Richtung sind f) die Tanninprobe von Hager (vgl. Pharm. Centralhl. 1864. S. 75), g) die Fuchsinprobe von Püscher (vgl. a. a. O. 1866. S. 219) und h) die Glycerinprobe von Böttger (vgl. Buchner's n. Repert. B. 20, S. 566).

Die Entdeckung der Vermischung eines theuereren ätherischen Oels mit einem wohlteilern, z. B. Terpintinöl, ist minder leicht; man kann mit Sicherheit nur den Geruch als Criterium benutzen, und auch dieser kann zuweilen täuschen, insofern als manche Oele, wenn sie längere Zeit in nicht wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden, einen terpentinartigen Geruch erlangen, auch wenn sie ursprünglich rein waren. In neuerer Zeit hat G. S. Heppe vielfache Versuche in Betreff der Nachweisung von Terpentinöl in anderen theuereren Oelen angestellt, und glaubt in dem Nitroprussidkupfer (durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst Nitroprussidnatrium dargestellt) ein hiezu taugliches Reagens erkannt zu haben (vgl. Buchner's n. Repertorium V, 369).

*Elementare Zusammensetzung der ätherischen Oele.*

§ 131. In Betreff der elementaren Zusammensetzung bieten die flüchtigen Fettstoffe eine weit grössere Mannigfaltigkeit als die nichtflüchtigen. Denn während die letztern ohne Ausnahme Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Elementarbestandtheile enthalten, bestehen manche ätherische Oele ausschliesslich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere enthalten ausserdem noch Sauerstoff, und noch andere Schwefel. Man theilt daher auch die flüchtigen Fettstoffe gewöhnlich in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und schwefelhaltige. Doch sind die rohen flüchtigen Fettstoffe, wie sie unmittelbar durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden, sehr selten homogene Substanzen, sondern, ähnlich den natürlichen nichtflüchtigen Fetten, Gemenge aus verschiedenen flüchtigen Oelen, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, ebenso auch sehr häufig in der Zusammensetzung wesentlich von einander abweichen. Manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige flüchtige Fettstoffe trennen sich in der Kälte in einen erstarrenden (Stearoptèn) und einen flüssigbleibenden Theil (Eläoptèn). Zuweilen werden von verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze verschiedenartige Oele geliefert. So ist das Orangenblüthenöl (*Ol. Neroli*) ein ganz anderes Oel als das Oel der Fruchtschaalen (*Ol. Cort. fruct. Aurantii*).

*Sauerstofffreie ätherische Oele.*

A. Zu den natürlichen sauerstofffreien ätherischen Oelen gehören besonders viele von Coniferen, Aurantiaceen und Piperaceen abstammende Oele, so das Terpentinöl, Wacholderöl, Sadebaumöl, das Oel der Citronen-, Apfelsinen- und Pomeranzenschaalen, ferner das Cubeben- und Pfefferöl, ausserdem das Copaivaöl, der neutrale Gemengtheil des Nelken- und Baldrianöls, der feste Gemengtheil des Rosenöls. Sie sind, mit Ausnahme des letzteren, flüssig und meistens auch von gleicher quantitativer Zusammensetzung; sie enthalten nämlich in 100 Th. 88,26 Kohlenstoff und 11,74 Wasserstoff, was in Aequivalenten ausgedrückt der einfachsten empirischen Formel $C^5H^4$ entspricht. Sie sind aber darum keineswegs identisch, sondern in ihren speciellen physikalischen und chemischen Eigenthüm-

lichkeiten verschieden, also isomer. Man hat sie mit dem Collectivnamen Camphène bezeichnet (nicht zu verwechseln mit Camphine, worunter man im Handel eine Lösung von reinem Terpentinöl in starkem Weingeist, welche als Leuchtmaterial dient, versteht). Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Längere Zeit damit in Berührung oder wiederholt damit destillirt, setzen sie zuweilen einen krystallinischen Körper ab, welcher seiner Zusammensetzung nach als ein Hydrat des Oels sich verhält (so besonders beim Terpentin- und Wacholderöl) und in Wasser reichlicher löslich ist als das Oel, woraus er entstanden. — Sie sind im reinen Zustande neutral, nichtsdestoweniger aber doch fähig, mit anderen differenten chemischen Zusammensetzungen (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff) nach bestimmten Verhältnissen theils zu krystallisirbaren, theils zu flüssigbleibenden Verbindungen sich zu vereinigen, aus deren Zusammensetzungsverhältnissen die abweichenden chemischen Aequivalente verschiedener Camphène sich ableiten lassen, welche letztere dann mit besonderen, von der Abstammung hergenommenen speciellen Namen bezeichnet werden. Derartige besondere Namen sind z. B. Terebèn, Juniperèn, Copaivèn, Citrèn.

Der sogenante Kind'sche Campher ist eine dem Aussehen nach campherähnliche Verbindung aus Tereben und Chlorwasserstoff ($C^{20}H^{16}, HCl$), welche erhalten wird, wenn man Chlorwasserstoffgas in Terpentinöl leitet: die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet bei dem Erkalten Krystalle ab, welche man durch Auspressen von dem flüssig gebliebenen Theile trennt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Sauerstofffreie, auf nassem Wege gewonnene flüchtige Fettstoffe von abweichender Zusammensetzung sind das Rosenölstearoptèn, aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, ferner der sauerstofffreie Gemengtheil des Römisch-Kümmelöls odes Cymèn = $C^{20}H^{14}$, das ätherische Styraxöl (Styrol, Cinnamol) = $C^{16}H^{8}$ u. a.

---

Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

B. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Fettstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die letzteren werden gewöhnlich Campher genannt. Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sind theils leichter, theils auch schwerer als Wasser (Nelkenöl, Zimmtöl, Bittermandelöl). Sie bieten was die quantitative Zusammensetzung und das chemische Verhalten anlangt, weit mehr Mannigfaltigkeit dar als die sauerstofffreien. Die rohen sauerstoffhaltigen Oele übrigens, wie sie unmittelbar durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser gewonnen werden, sind meistens Gemenge aus einem Camphèn und dem sauerstoffhaltigen Oele, so das rohe Baldrianöl, Nelkenöl, Kümmelöl u. s. w., und der sauerstoffhaltige Gemengtheil ist nicht selten selbst wieder ein Gemenge aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen von ungleicher Zusammensetzung und ungleichem chemischen Verhalten. So ist z. B. das natürliche ätherische Angelicaöl, wie man es durch Destillation der zerkleinerten Angelicawurzel mit Wasser erhält, ein Gemenge aus Valerèn = $C^{10}H^{8}$, Valerol = $C^{12}H^{10}O^{2}$, Valeriansäure = $C^{10}H^{10}O^{4}$ und Angelicasäure = $C^{10}H^{8}O^{4}$, welche wohl von einander geschieden werden können.

Abweichendes chemisches Verhalten der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele.

In Betreff des chemischen Verhaltens sind die homogenen sauerstoffhaltigen ätherischen Oele entweder neutral, auch bei Luftzutritt wohl verharzend, aber sich nicht säuernd (die meisten von lippenblüthigen Pflanzen abstammenden ätherischen Oele), oder neutral, aber bei Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme allmälig in eine Säure sich umwandelnd (die den Aldehyden angehörenden ätherischen Oele, so das ätherische Bittermandelöl = $C^{14}H^{6}O^{2}$, der neutrale sauerstoffhaltige Gemengtheil des Zimmtöls = $C^{18}H^{8}O^{2}$, des Römisch-Chamillenöls = $C^{10}H^{8}O^{2}$, des Römisch-Kümmelöls = $C^{20}H^{12}O^{2}$, des Rautenöls = $C^{22}H^{22}O^{2}$ oder $C^{20}{}^{H^{19}}_{C^2H^3}O^2$), oder durch Einwirkung kräftig oxydirender Agentien (Salpetersäure) zu Säuren oxydirbar (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl, Campher), oder endlich ursprünglich sauer, daher den sogenannten aromatischen öligen Säuren angehörend (Nelkensäure, Baldriansäure, Angelicasäure). — Manche sauerstoffhaltigen ätherischen Oele haben eine ganz eigenthümliche, den ätherischen Haliden (sogenannte zusammengesetzte Aethere) ähnliche chemische Constitution, so z. B. das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens*, dessen sauerstoffhaltiger wesentlicher Gemengtheil als

salicylsaures Methyloxyd = $C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$ sich auffassen und in der That auch in diese beiden näheren Bestandtheile zerlegen und daraus zusammensetzen lässt. Von ähnlicher chemischer Constitution dürfte wahrscheinlich auch das flüchtige riechende Princip der Melonen, Ananas, der Blüthen von *Magnolia fuscata*, von *Tilia europaea* u. s. w. sein.

---

Campher.

Die unter dem Namen Campher im engeren Sinne officinelle Drogue ist ein fester sauerstoffhaltiger flüchtiger Fettkörper, welcher von *Laurus Camphora* (daher auch der Name Laurineencampher) abstammt, einem in China, Japan (daher chinesischer Campher, japanischer Campher) einheimischen, in Java, Sumatra verpflanzten Baume. Behufs der Gewinnung des Camphers wird das klein gespaltene Holz des Stammes oder der Wurzel in eisernen Kesseln, auf denen sich ein irdener mit Stroh oder Reisern gefüllter Helm befindet, mit Wasser ausgekocht. Der aufsublimirende Campher setzt sich an das Stroh oder die Holzreiser ab, wird dann abgeklopft und als roher Campher in den Handel gebracht. In Europa wird derselbe raffinirt, indem man ihn mit Kalk gemengt einem Sublimationsprocesse unterwirft. Er schwimmt auf Wasser, lässt sich leicht entzünden und brennt dann mit stark russender Flamme fort. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 205°, verdampft aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er ist elektrisch und lässt sich daher schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von etwas Weingeist. Von Wasser wird der Campher nur in sehr geringer Menge aufgenommen, sehr reichlich dagegen von Weingeist, Aether und concentrirter Essigsäure. Die Lösung in Weingeist lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die elementare Zusammensetzung des gemeinen Camphers entspricht den Verhältnissen = $C^{20}H^{16}O^2$. Derselbe ist neutral, verhält sich aber beim Erhitzen mit einer weingeistigen Kalilösung wie ein Aldehyd, d. h. er zerfällt in ein Alkohol (hier Camphol oder Borneocampher = $C^{20}H^{18}O^2$) und eine Säure (hier Camphinsäure = $HO,C^{20}H^{15}O^3$), welche an das Alkali geht; doch entbehrt derselbe der sonstigen charakteristischen Eigenschaft der Aldehyde, mit Ammoniak und sauren schwefeligsauren Alkalien Verbindungen einzugehen. — Mit Salpetersäure anhaltend und unter Ersatz der verdampfenden Säure erwärmt, wird der Campher allmälig zu Camphersäure = $2HO,C^{20}H^{14}O^6$ oxydirt, deren weingeistige Lösung die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts dreht. Wird camphersaurer Kalk ($2CaO.C^{20}H^{14}O^6$) der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht kohlensaurer Kalk und Phoron ($C^{18}H^{14}O^2$), und dieser geht unter Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Cumol = $C^{18}H^{12}$ über (passender wäre der Name Cumen, die Endung ol für sauerstoffhaltige neutrale ölige Körper reservirend). — Durch Erhitzen mit wasserleerer Phosphorsäure wird der Campher unter Wasserbildung in Camphogèn ($C^{20}H^{14}$) verwandelt, welches mit Cymen isomer, aber nicht identisch ist.

Borneo campher.

Mit dem Laurineencampher in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung identisch ist der aus dem ätherischen Oele von *Matricaria Parthenium*, und der aus den ätherischen Oelen mancher Labiaten bei starker Abkühlung sich abscheidende Campher. Der erstere ist aber links polarisirend, der letztere inactiv. In der Zusammensetzung verschieden dagegen, jedoch von gleichartiger optischer Wirksamkeit, ist der von *Dryobalanops Camphora* abstammende sogenannte Borneocampher = $C^{20}H^{18}O^2$, oder Camphol, weil er, wie bereits angeführt, aus den gemeinen Campher auch unter denselben Verhältnissen entsteht, wie Benzalkohol aus Benzaldehyd (vgl. d. A.). Er ist äusserlich vom gemeinen Campher nicht zu unterscheiden, giebt aber mit wasserleerer Phosphorsäure ein ächtes Camphèn, hier Bornèen = $C^{20}H^{16}$ genannt. Dasselbe Bornèen kommt auch natürlich vor und führt im Handel dem Namen Campheröl oder flüssiger Campher von Sumatra. — Zu den natürlichen Comphoriden gehört auch das Thymol (vgl. d. Art).

---

Camphoride.

An diese verschiedenen ächten Campherarten schliessen sich, rücksichtlich des äussern Ansehens, der geringern Löslichkeit in Wasser, grossen Löslichkeit in Weingeist und der Flüchtigkeit, noch an die sogenannten Camphoride, so der Alantcampher oder Helenin, aus der Wurzel von *Inula Helenium*, der Asarcampher oder Asarin aus der Wurzel von

*Asarum europaeum*, der Tabakscampher oder Nicotianin (nicht zu verwechseln mit Nicotin) aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, der Anemonencampher oder Anemonin aus *Anemone Pulsatilla*, der Cubebencampher aus dem ätherischen Cubebenöl, das in chemischer Beziehung interessante Cumarin, ebenso das Vanillin, endlich der medicinisch höchst wichtige Cantharidencampher oder Cantharidin.

Cumarin ($C^{18}H^{6}O^{4}$ oder $C^{9}H^{6}O^{2} = 146$) findet sich wesentlich in den von *Coumarouna odorata* (*Dipterix odorata* Wild.) abstammenden sogenannten Tonkabohnen, ausserdem aber noch in manchen andern Pflanzen (*Asperula odorata*, *Anthoxantum odoratum*, *Melilotus off.*) vor, ist auch von W. A. Perkin auf künstlichem Wege gewonnen worden als secundäres Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd-Natrium (vgl. Ann d. Ch. u. Pharm. B. 147. S. 231 u. ff.). Es bildet kleine farblose glänzende prismatische Krystalle von angenehmem aromatischen Geruche, schmilzt bei $+ 67^{0}$ C. und lässt sich unzersetzt verflüchtigen, ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem, reichlich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit conc. Kalihydratlösung erwärmt geht es unter Wasseraufnahme in Cumarsäure ($C^{18}H^{8}O^{6}$ oder $C^{9}H^{8}O^{3}$) über, durch Natrium amalgam wird es in Hydrocumarsäure ($C^{18}H^{10}O^{6}$ oder $C^{9}H^{10}O^{3}$) übergeführt. Diese letztere Säure findet sich auch fertig gebildet im Steinklee (*Melilotus offic.*), theils frei, theils mit Cumarin verbunden, vor, wird daher auch als Melilotsäure bezeichnet (vgl. C. Zwenger in Ann. d. Ch. u. Pharm. Suppl. V. S. 100 u. ff.).

Vanillin ist die inner- und ausserhalb der Früchte von *Vanilla planifolia* abgesonderte krystallinische Substanz, welche der wesentliche Träger des Vanillearomas und in der Vanille zu 1,5 bis 2,5 Proc. enthalten ist. Diese Substanz hat neuerdings dadurch grosses Interesse erregt, dass es den Herren F. Tiemann und C. Haarmann gelang, dieselbe aus dem Coniferin (in dem Cambialsaft aller Coniferen enthalten) künstlich zu erzeugen (vgl. Pharmac. Centralhalle 1874. S. 209 u. ff.). Das wasserleere Coniferin, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{32}H^{22}O^{16}$ oder $C^{16}H^{22}O^{8}$ entspricht, ist, wie von W. Kubel unzweifelhaft nachgewiesen (vgl. Journ. f. pract. Ch. B. 97, S. 243) ein Glycosid und zerfällt in Wasser gelöst unter dem Einflusse von Emulsin und Theilnahme von Wasser in Zucker und einen neuen Körper, welcher sich durch Schütteln mit Aether, worin derselbe sehr reichlich löslich ist, von der zuckerigen Flüssigkeit trennen lässt, dann beim Verdunsten des Lösungsmittels in Gestalt geruchloser Krystalle zurückbleibt. Dieser Körper, speciell als Coniferylalkohol bezeichnet und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{20}H^{12}O^{6}$ oder $C^{10}H^{12}O^{3} = 180$ entspricht, verbindet sich nach Art der Phenole mit Basen, erfährt unter Einwirkung oxydirender Agentien (chromsaures Kali und Schwefelsäure) eine weitere Umsetzung, deren wesentliches Product eben Vanillin ist. Doch kann letzteres, wie schon erwähnt, auch unmittelbar aus dem Coniferin selbst hergestellt werden. Die Zusammensetzung des Vanillins fanden die oben genannten Chemiker den Verhältnissen $C^{16}H^{8}O^{6}$ oder $C^{8}H^{8}O^{3} = 152$ entsprechend. Die Vanillinkrystalle, gleichviel ab Educt oder Product, besitzen in hohem Grade Geruch und Geschmack der Vanille, schmelzen bei $80—81^{0}$ C., sind bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, in Aether und Weingeist reichlich löslich, ebenso in heissem Wasser, viel weniger in kaltem. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Basen wohl charakterisirte Salze, daher auch die Bezeichnung Vanillesäure. Nach manchen Richtungen hin verhält sich Vanillin auch einem Aldehyd (§ 140) ähnlich, so sauren schwefeligsauren Alkalien gegenüber. In der That wird eine ätherische Lösung von Vanillin mit einer wässerigen Lösung solcher Salze geschüttelt, so wird es dadurch dem Aether vollständig entzogen und in die wässerige Lösung übergeführt. Die entstandene Verbindung des Vanillins mit dem sauren schwefeligsauren Alkali ist durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure leicht zu zersetzen und die frei gewordene schwefelige Säure kann durch vorsichtiges Erwärmen fast vollständig beseitigt werden, ohne dass ein Verlust an Vanillin eintritt. Schüttelt man die Flüssigkeit nun mit Aether, so geht die gesammte Menge des darin befindlichen Vanillins in diesen über und kann durch Abheben, Abdestilliren oder Verdunsten desselben gewonnen werden. Die Herrn Tiemann und Haarmann haben auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille gegründet (vgl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. Jahrg. VIII, S. 1115, ferner Zeitschr. für anal. Chemie Jahrg. XV, S. 350).

Cantharidin, dem die Canthariden oder sogenannten spanischen Fliegen ihre blasenziehende und giftige Wirksamkeit verdanken und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{10}H^{6}O^{4}$ oder $C^{5}H^{6}O^{2} = 98$ (somit mit Pikrotoxin polymer) entspricht, bildet kleine Glimmerblättchen ähnliche Krystalle, welche bei $210^{0}$ C. schmelzen und bei vorsichtiger

weiterer Erhitzung unzersetzt sublimiren; es ist geruchlos, in Wasser und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, besonders in der Wärme. Das beste Lösungsmittel ist aber Chloroform (1/81 bei 18⁰ C.), daher es auch am zweckmässigsten mittelst desselben aus den spanischen Fliegen (darin zu 1/3 bis ½ Proc. enthalten) extrahirt werden kann. Der Chloroformauszug wird im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand behufs der Entfernung der fettigen Gemengtheile mit Schwefelkohlenstoff digerirt, darauf wiederum mit Chloroform aufgenommen und die Lösung abermals abdestillirt. — Wird Cantharidin längere Zeit mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung unter öfterem Umschütteln im Wasserbade digerirt, so geht es unter Aufnahme von Wasser in Cantharidinsäure über, welche mit dem Alkali zu einem Salze sich vereinigt, das bei nachträglicher stärkerer Verdünnung mit Wasser gelöst wird und aus dieser Lösung beim Verdunsten auskrystallisirt. Die wässerige Lösung dieser Salze reagirt alkalisch; wird sie mit einer stärkeren Säure angesäuert, so wird die Cantharidinsäure abgeschieden, geht aber unter Abgabe der aufgenommenen Wasserelemente sogleich wieder in das ursprüngliche Cantharidin über, daher die Cantharidinsäure nicht isolirt dargestellt werden kann. Eine wässerige Lösung von cantharidinsaurem Kali ($KO,C^{10}H^8O^6 = 163$ oder $C^{10}H^{16}O^7,K^2 = 326$) wird zur Darstellung von Vesicatorien benutzt. (Vgl. Wiggers' Jahresber. 1867. S. 304 u. ff.). Cantharidin.

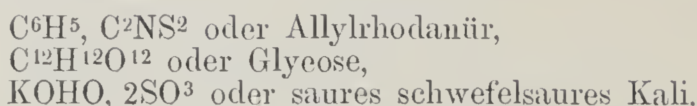
---

C. Die schwefelhaltigen ätherischen Oele werden fast ausschliesslich durch Destillation von vegetabilischen Producten, welche von Pflanzen aus den Familien der Cruciferen, Alliaceen und Ferulaceen abstammen, mit Wasser gewonnen. Sie bieten in Betreff der Zusammensetzung und der chemischen Verhältnisse weit weniger Mannigfaltigkeit dar als die sauerstoffhaltigen, auch ist ihre Anzahl weit geringer. Sie enthalten mehrentheils alle ein gemeinschaftliches Radical, Allyl (von Allium abgeleitet) = $C^6H^5$, welches darin bald mit Sauerstoff (Allyloxyd) und Schwefel zu Allylsulfür = AllS, so im Knoblauchöl, bald mit Rhodan ($C^2NS^2$ = Rh) zu Allylrhodanür = AllRh, so im Senföl, im Meerettigöl, bald mit beiden zugleich, so im Oele von *Thlapsi arvense*, *Alliaria officinalis*, *Raphanus Raphanistrum*, *Sisymbrium off.*, verbunden ist. Das Allyl kann auch künstlich erzeugt werden (vgl. S. 231) und somit auch das ätherische Senföl und die übrigen Oele, von denen es einen Bestandtheil bildet. Das Löffelkrautöl ist Butylrhodanür = $C^8H^9$, Rh (A. W. Hofmann). — Das ätherische Oel, welches den widerlichen Geruch der *Asa foetida* bedingt, ist eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem geschwefelten Kohlenwasserstoffradical anderer Art, es ist im Wesentlichen Ferulylsulfhydrat = $C^{12}H^{11}S$, HS, also eine Art Mercaptan (vgl. d. A.). Schwefelhaltige ätherische Oele.

(Es sind hier und im Nachfolgenden die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten).

Unter den schwefelhaltigen ätherischen Oelen ist von pharmaceutischem Interesse fast ausschliesslich das ätherische Senföl. Es wird aus dem schwarzen Senf dargestellt, welches ungefähr 1% davon liefert. Die Samen werden zunächst zerstossen oder gemahlen und dann kalt ausgepresst, wobei gegen 25% eines gelben milden fetten Oeles gewonnen werden, das bei der Verseifung neben Glycerin Oleinsäure, Stearinsäure und ausserdem eine eigenthümliche fette Säure aus der Acrylsäurereihe liefert, welche Erucasäure = $HO, C^{44}H^{41}O^3$ genannt worden. Die Presskuchen werden dann von Neuem gemahlen, mit 5—6 Theilen kaltem Wasser etwa 12 Stunden lang eingeweicht, und dann durch Erhitzen mittelst einströmenden Dampfes destillirt. Es destillirt eine gesättigte Lösung von Senföl in Wasser über nebst überschüssigem Oele, das sich am Boden ansammelt. Das Wasser wird zum Einweichen neuer Portionen Senfpulvers benutzt. — Das Allylrhodanür oder ätherische Senföl ist übrigens im Senfsamen ebenso wenig fertig gebildet enthalten, als das Cyanwasserstoff-Benzaldehyd in den bittern Mandeln (vgl. d. A.). Wie letzteres durch einen Gährungsprocess aus dem Amygdalin entsteht, so das Senföl aus der Myronsäure, welche mit Kali verbunden im schwarzen Senf sich vorfindet. Die Spaltung der Myronsäure wird durch ein eigenthümliches Ferment, Myrosin genannt, welches dem Emulsin der Mandeln entspricht, veranlasst. Ausserdem entsteht noch Zucker und eine Säure des Schwefels. Die empirische Formel des myronsauren Kalis ist unter Beibehaltung Aetherisches Senföl.

der älteren Atomwerthe für C, S und O, nach H. Will $KO,C^{20}H^{18}NS^4O^{19}$, dessen Spaltungsproducte sind


$C^6H^5, C^2NS^2$ oder Allylrhodanür,
$C^{12}H^{12}O^{12}$ oder Glycose,
$KOHO, 2SO^3$ oder saures schwefelsaures Kali.

(Die künstliche Erzeugung von Senföl betreffend vgl. S. 231.)

Chemisches Verhalten des Senföls.

Das reine Senföl ist eine farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem, Nase und Augen heftig reizendem Geruche, in Wasser getröpfelt darin langsam in kleinen Tropfen untersinkend und bei Umschütteln löslich, wenn das Wasser etwa das Hundertfache und darüber vom Oele beträgt. In Weingeist und Aether ist es sehr reichlich löslich, mit reiner concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung mischbar. Werden zur wässerigen Lösung einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zugesetzt und wird hierauf das Gemisch erwärmt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber. Das spec. Gew. des reinen Oels ist 1,01 bei + 15° C., der Siedepunkt 148° C. Dies trifft jedoch bei dem ätherischen Senföle des Handels nicht immer zu, denn es wird dasselbe nicht immer allein von Allylrhodanür ausgemacht, sondern enthält mehrentheils mehr oder weniger von einem andern Oele beigemengt, welches ein secundäres Zersetzungsproduct des Allylrhodanürs ist und theils im Verlaufe der Destillation durch Einwirkung der Wärme und der metallenen Destillationsgefässe, theils im Verlaufe der Aufbewahrung im nicht vollständig entwässerten Zustande sich erzeugt (Will). Dieses zweite Oel ist Allylcyanür ($C^6H^5, C^2N$ oder All,Cy), aus dem ersteren also ganz einfach durch Austritt von Schwefel entstanden. Es unterscheidet sich vom Allylrhodanür wesentlich durch einen viel mildern Geruch, weit geringeres specifisches Gewicht (0,839 bei 12,8° C.), niedrigern Siedepunkt (117—118° C.) und geringere Löslichkeit in Wasser.

Thiosinammin.

Wird Allylrhodanür (also ächtes, in Wasser untersinkendes Senföl) in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit mit dem 3—4fachen Volum wässerigen Ammoniaks stehen gelassen, so findet allmälig eine wechselseitige Durchdringung statt, und es entsteht ein mit Allylrhodanür gepaartes Ammoniak = (AllRh)Ak oder $(C^6H^5,C^2NS^2)NH^3$, welches auch die Namen Thiosinammin und Rhodallin erhalten hat. Es krystallisirt in glänzenden geruchlosen Krystallen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, bei 70° schmelzen und bei 200° ein scharfes alkalisches Oel entwickeln, während Kohle zurückbleibt. Allylcyanür liefert keine ähnliche Verbindung, bleibt vielmehr bei Digestion von solches enthaltendem Senföl mit Salmiakgeist unverändert zurück, was somit ein Mittel abgiebt, beide Körper von einander zu trennen (vgl. Flückiger in Archiv der Pharm. B. 196). — Behandelt man Senföl mit Bleioxydhydrat, so entsteht zunächst Schwefelblei und cyansaures Allyloxyd ($C^6H^5O, C^2NO$) und darauf aus letzterem unter Theilnahme von 2HO: kohlensaures Bleioxyd und eine starke Base, Sinapolin = $C^{14}H^{12}N^2O^2$ oder Diallylharnstoff = $C^2HNO^2, N_{(All)^2}^{H}$, denn in der That entsteht derselbe Körper, wie andere diäthylirte Harnstoffe, auch durch Einwirkung von Wasser auf cyansaures Allyloxyd (vgl. § 200).

---

Sulfosinapisin und Sinapin.

Der gelbe Senf liefert unter den Verhältnissen, wo schwarzer Senf ätherisches Senföl giebt, kein ätherisches Oel, doch ist darin ebenfalls ein schwefelhaltiger Körper enthalten, welchen man Sulfosinapisin genannt hat. Man gewinnt diesen Körper, wenn man das durch Auspressen vom fetten Oele möglichst befreite Senfpulver zuerst mit Aether, dann mit absolutem Weingeist verdrängt und hierauf mit Weingeist von 90 Proc. auskocht. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Weingeistes krystallisirt beim Erkalten das Sulfosinapisin heraus. Es ist zunächst eine Verbindung von Rhodanwasserstoff mit einer stickstoffhaltigen alkalischen Substanz, Sinapin, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{32}H^{23}NO^{10}$ oder $C^{32}H^{20}O^{10},NH^3$ entspricht. Das Sulfosinapisin ist somit $C^{32}H^{23}NO^{10}, C^2NS^2H$ d. h. Rhodanwasserstoffsinapin, oder wahrscheinlicher $(C^{32}H^{20}O^{10},NH^4)Rh$, d. h. Rhodan-Sinapylammonium oder Sinapylammonium-rhodanür. Die näheren Beziehungen desselben zur Schärfe, welche sich auch im gelben Senf entwickelt, wenn dessen Pulver mit Wasser angerührt wird, sind zur Zeit noch unbekannt.

Durch Auflösen in Weingeist und Zusatz von Schwefelsäure kann die Rhodanverbindung in eine saure schwefelsaure übergeführt werden, welche, weil in Weingeist unlöslich, sich ausscheidet, während Rhodanwasserstoff gelöst bleibt. Aus der schwefelsauren Verbindung lässt sich dann mittelst Baryts das Sinapin oder Sinapylammoniak isoliren.

Durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali wird die Rhodanverbindung (das Sulfosinapisin) zersetzt, es entsteht Rhodankalium, sinapinsaures Kali = $2KO, C^{22}H^{10}O^{8}$ und eine starke organische Base, Sinkalin = $C^{10}H^{13}NO^{2}$ oder $C^{0}H^{10}O2Ak$ (d. h. Amylenoxyd-Ammoniak), wird abgeschieden, nämlich: $C^{32}H^{23}NO^{10}, HRh + 3KOHO = KRh + 2KO, C^{22}H^{10}O^{8} + C^{10}H^{13}NO^{2} + 4HO$.

---

§ 132. Wenn nichtflüchtige organische Stoffe (Holz, Steinkohlen, Thierstoffe u. s. w.) bei Ausschluss der Luft der trockenen Destillation unterworfen werden, so entstehen, wie bereits Eingangs dieses Abschnitts angeführt, unter vielen anderen Producten auch solche, die rücksichtlich ihres allgemeinen Verhaltens den flüchtigen Fettstoffen sich anreihen. Man nennt sie Brandöle. Die rohen Brandöle, d. h. die unmittelbaren öligen Destillationsproducte, sind sehr gemengte Substanzen von mehr oder weniger dicklicher Consistenz, mehrentheils brauner Farbe und unangenehmem Geruche, alkalischer oder saurer Reaction, je nachdem das Material reich oder arm an Stickstoff war. Die Ursache der alkalischen Reaction ist beigemengtes kohlensaures oder substituirtes Ammoniak, die der sauren mehrentheils beigemengte Essigsäure. Man nennt die rohen Brandöle gewöhnlich Theere. Brandöle.

Einige solcher Theere werden in der Medicin, besonders in der Veterinärpraxis, angewandt, und zu diesem Zwecke in Apotheken vorräthig gehalten, nämlich: Holztheer (*Oleum ligni empyreumaticum, Resina Pini empyreumatica liquida*, auch kurzweg *Pix liquida*), wird neben Holzessig bei der trockenen Destillation des Holzes von *Pinus sylvestris, Abies excelsa, Fagus sylvatica* u. a. erhalten. Es ist eine schwarzbraune, dickölige, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von saurer Reaction, widerlichem, empyreumatischem Geruche, ekelhaft scharf bitterem, brenzlichem, langandauerndem Geschmacke, schwerer als Wasser, darin wenig löslich, doch leicht mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischbar, entzündlich. — Mit dem Holztheer in vielen Beziehungen übereinstimmend ist das ehemals officinelle Guajakholzöl (Franzosenholzöl, *Oleum Ligni sancti empyreumaticum*), welches durch trockene Destillation des ein eigenthümliches Harz (Guajakharz) enthaltenden Guajakholzes gewonnen wurde und ausser den gewöhnlichen Gemengtheilen des gewöhnlichen Holztheers auch die besondern Producte der trockenen Destillation des Guajakharzes enthält. Holztheer.

Braunkohlentheer (*Oleum empyreumaticum Ligni fossilis*), ein schwarzbraunes, dickes Oel von Butterconsistenz, eigenthümlichem Geruche und schwachalkalischer Reaction, welches durch trockene Destillation der Braunkohle gewonnen wird. Braunkohlentheer.

Oeltheer oder Ziegelöl (*Oleum Laterum s. latericium s. Philosophorum*), durch Destillation nichtflüchtiger fetter Oele erhalten, indem man damit Ziegelmehl tränkt und dieses dann der Destillation unterwirft. Es ist ein braunes, etwas dickflüssiges stinkendes Oel von saurer Reaction, enthält als eigenthümliche Gemengtheile Oelsäure, Margarinsäure, Brenzölsäure, Essigsäure, Acrolein und ausserdem kleine Mengen von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickstofffreier organischer Körper. Ziegelöl.

Thiertheer oder stinkendes Thieröl (*Oleum animale s. Cornu Cervi foetidum*), durch trockene Destillation des Hirschhorns und anderer thierischer Substanzen, als Knochen, Fleisch, trockenes Blut u. dgl. gewonnen. Es ist eine sehr brandharzreiche, daher dickflüssige, braunschwarze Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche und starker alkalischer Reaction. Thiertheer.

Bernsteinöl. Das rohe Bernsteinöl (*Oleum Succini crudum*), das rohe Steinöl (*Oleum Petrae crudum*), der flüssige Asphalt oder Bergtheer gehören ebenfalls hierher.

Aetherische Brandöle. Bei der Rectification zerfallen die Theere zunächst in Brandharze, welche in dem Destillationsgefässe zurückbleiben, und in ätherische Brandöle, welche überdestilliren. Diese sind farblos oder wenig gelblich gefärbt, von weniger unangenehmem Geruche als die Theere, noch leichter entzündlich, bleiben bei Luftzutritt unverändert, oder, was am häufigsten der Fall ist, absorbiren Sauerstoff, färben sich gelb, röthlich, dunkelbraun und endlich wohl auch schwarz. Sie reagiren, je nach dem Material, neutral, sauer oder alkalisch, und sind ebenfalls mehr oder weniger gemengte Substanzen.

Auch von diesen ätherischen Brandölen sind mehrere officinell, nämlich:

ätherisches Thieröl (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*), durch Destillation des Thiertheers und wiederholte Rectification des zwischen 20 bis 25 Proc. betragenden ersten dünnflüssigen Destillationsproducts mit Wasser gewonnen. Es ist ein sehr dünnflüssiges öliges Liquidum von äusserst penetrantem Geruche und widerlich brennendem Geschmack, dessen spec. Gew. zwischen 0,75 und 0,80, wohl auch darüber, schwankt, und von steigendem Siedepunkt. An der Luft färbt es sich allmälig gelblich bis braun und ist dann von der arzneilichen Anwendung ausgeschlossen. Die Zusammensetzung anlangend ist das ätherische Thieröl ein sehr complexes Gemeng aus neutralen öligen Kohlenwasserstoffen, unter welchen das Phenylhydrür vorherrscht, und zahlreichen öligen Aminen in sehr schwankenden Verhältnissen, darunter auch Spuren von Anilin und Pyrrhol, welche wesentlich die Färbung an der Luft bedingen. Es ist in Aether und Weingeist löslich, wird auch von vielem Wasser (das 80 bis 100fache) als ein Ganzes aufgenommen, welches dadurch alkalische Reaction erlangt;

ätherisches Bernsteinöl (*Oleum Succini athereum rectificatum*), durch wiederholte Rectification des rohen Bernsteinöls gewonnen. Es ist farblos oder wenig gelblich, riecht eigenthümlich unangenehm, besitzt ein specifisches Gewicht zwischen 0,88 und 0,920 bei 15° C., beginnt schon wenige Grade über + 100° zu sieden. Der Siedepunkt steigt aber rasch höher. Es reagirt schwach sauer, löst sich in 12—15 Th. höchstrectificirtem Weingeiste, ist mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar, löst Iod ohne Verpuffung auf;

ätherisches Steinöl (*Oleum Petrae aethereum rectif.*), durch Destillation des rohen Steinöls mit Wasser gewonnen. Das rohe Stein- oder Bergöl (*Oleum Petrae s. Petroleum*), auch Bergnaphtha genannt, ist wahrscheinlich ein Product des Processes, welcher bei der Bildung der Steinkohlen thätig war und an solchen Stellen durch die Wärme der durch vulkanische Ursachen erhitzten Lager in die darüber liegenden kälteren Erdschichten, aus welchen es erhalten wird, hinaufgetrieben worden ist. In ausserordentlicher Menge findet es sich in Persien vor, besonders an der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres, bei Baku; doch findet es sich auch in Europa, in den Herzogthümern Parma (bei Amiano) und Piacenza (am *Monte Ciaro*), in der Schweiz, in der Auvergne, in Baiern (bei Tegernsee) u. s. w. An allen diesen Orten quillt es mehrentheils mit Wasser hervor. Das persische Steinöl ist farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, besitzt ein specifisches Gewicht = 0,753 und siedet noch unter 80° C. Das europäische Steinöl ist gelb, röthlich gelb oder auch wohl gelbroth, ins Bläuliche schimmernd, hat ein spec. Gew. zwischen 0,840 und 0,900 und einen Siedepunkt bis 130° und darüber. Das durch Destillation mit Wasser gewonnene rectificirte Steinöl ist farblos, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche, besitzt ein spec. Gew. zwischen 0,74 and 0,80, beginnt schon bei + 70° C. zu sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig höher. Es ist in höchstrectificirtem Weingeiste wenig löslich, mit wasserfreiem Weingeist und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. Es wird von concentrirter Schwefelsäure und officineller Salpetersäure gar nicht oder kaum angegriffen, wodurch eine Verfälschung mit Terpentinöl leicht zu ent-

decken. Es ist neutral, besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff und ist daher zur Aufbewahrung von leicht oxydabelen Metallen ganz besonders geeignet. — Mit dem Steinöl ist das rectificirte Asphaltöl, auch Petrolèn genannt, nicht zu verwechseln, dessen Siedepunkt weit höher (200—300$^{0}$) ist, ferner das durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnene sogenannte Mineralöl (wegen seiner Anwendung als Leuchtmaterial auch Photogèn genannt, spec. Gew. 0,700—0,820; Siedepunkt 100—200$^{0}$ C.) und Solaröl (dessen spec. Gew. = 0,870—0.920, Siedepunkt 240—300$^{0}$ C.), welches als Brennöl und Schmieröl benutzt wird. — Das in der neuen Reichspharmakopöe mit dem Namen Aether Petrolei (Petroleumäther) bezeichnete Präparat ist ein Product der fractionirten Destillation des amerikanischen Erdöls, dessen Gemengtheile wesentlich der Reihe des Mcthylhydrürs = $C^{2}H^{3}$,H oder, wenn C = 12, $CH^{3}$,H (vgl. § 133 A.) angehören. Die Pharmakopöe normirt das spec. Gew. = 0,670—0,675, den Siedepunkt = 50—60$^{0}$ C., woraus hervorgeht, dass das Präparat wesentlich aus Amylhydrür = $C^{10}H^{11}$,H (oder $C^{5}H^{11}$,H) und Capronylhydrür = $C^{12}H^{13}$,H (oder $C^{6}H^{13}$,H) besteht. — Es stellt eine klare Flüssigkeit dar von schwachem Geruche nach Erdöl, wovon einige Tropfen auf die flache Hand gegeben, wenn rein, schnell verdunsten ohne einen Geruch zu hinterlassen. Die Dämpfe sind sehr entzündlich und liefern in Vermischung mit atmosphärischer Luft bei Annäherung eines flammenden Körpers ein heftig explodirendes Gemenge, daher das Präparat in der Handhabung nach dieser Richtung hin grosse Vorsicht erfordert. Es muss auch in mit Korkstöpseln verschlossenen dickwandigen, damit nicht vollständig angefüllten Gefässen aufbewahrt werden, da es bei äusserer Temperaturzunahme sich verhältnissmässig stark ausdehnt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, wohl aber mit starkem Weingeist, Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. — Werden in einem weiten und hohen Reagircylinder zunächst 2 Grm. spirituösen Salmiakgeist, darauf 1 Tropfen Höllensteinlösung, schliesslich 5 Grm. von dem Präparate gegeben, das Gemisch geschüttelt, der Cylinder in heisses Wasser gesenkt und eine Zeit lang darin verharren gelassen, so darf eine Bräunung durch Bildung von Schwefelsilber nicht eintreten — Abwesenheit schwefelhaltiger Materien, welche sehr häufig dem aus Producten der trockenen Destillation schwefelhaltiger kohliger Mineralstoffe gewonnenen Präparate anhaften.

**Aether Petrolei.**

**Homogene Brandöle.**

§ 133. Durch fractionirte Destillation der gemengten ätherischen Brandöle, starke Abkühlung der Destillate, successive Behandlung derselben mit Alkalien und Säuren und abermalige Destillation ist es gelungen, aus mehreren derselben verschiedene homogene Producte abzuscheiden, welche bezüglich der Elementarzusammensetzung, des Aggregatzustandes und des chemischen Verhaltens ähnliche Verschiedenheiten darbieten, wie die auf nassem Wege gewonnenen flüchtigen Fettstoffe. Mehrere von diesen brandöligen Producten sind Gegenstände sehr ausführlicher und in ihren Resultaten höchst interessanter Untersuchungen gewesen, und es haben mehrere derselben auch pharmaceutisches Interesse erlangt.

Zu den bei gewöhnlicher Temperatur starren, als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden pyrogenen flüchtigen Fettstoffen gehören unter anderen die sogenannten Paraffine, höhere Alkoholene von der allgemeinen Formel $C^{n}H^{n}$ oder, wenn C = 12, $C^{n}H^{n \times 2}$ (z. B. Cerylen oder Ceroten = $C^{54}H^{54}$ oder $C^{27}H^{54}$ und Melen = $C^{60}H^{60}$ oder $C^{30}H^{60}$), das Naphthalin ($C^{20}H^{8}$ oder $C^{10}H^{8}$) und das Anthracen ($C^{28}H^{10}$ oder $C^{14}H^{10}$); zu den flüssigen gehören mehrere von den homologen Kohlenwasserstoffen der Gruppe $C^{n}H^{n+2}$ oder $C^{n}H^{n+1}$, H, oder, wenn C = 12, $C^{n}H^{n \times 2+1}$ H (z. B. Eupion oder Amylwasserstoff = $C^{10}H^{11}$,H oder $C^{5}H^{11}$,H) und der Gruppe $C^{n}H^{n-6}$ oder $C^{n}H^{n-7}$,H oder, wenn C = 12, $C^{n}H^{n-1}$,H (z. B. Benzin oder Phenylwasserstoff $C^{12}H^{5}$,H oder $C^{6}H^{5}$,H). Zu den sauerstoffhaltigen homogenen Brandölen gehören die öligen Acetone oder Ketone (§ 147), die Phenole und Kreosotc. Die ersteren sind neutral, die beiden letzteren sauer. Zu den stickstoffhaltigen, als deren Repräsentanten unter den auf nassem Wege gewonnenen flüchtigen Fettstoffen das Coniin

(§ 190) und Nicotin (§ 189) betrachtet werden könnten, gehören die zahlreichen pyrogenen substituirten Ammoniake oder Amine, z. B. Anilin = $NC^{12}H^7$ oder $N^{H^2}_{C^{12}H^5}$ oder, wenn C = 12, $N^{H^2}_{C^6H^5}$ (§ 184) u. a.

---

Paraffin.

A. Das Paraffin wurde zuerst 1830 von Reichenbach aus dem Holztheere abgeschieden und also benannt, weil es in der Kälte von concentrirten Mineralsäuren, von Alkalien, von Chlor nicht angegriffen wird, daher auch die Anwendung zum Tränken der Korkstöpsel, wenn diese als Verschluss solcher Flüssigkeiten dienen sollen. — Die Paraffine des Handels werden aber selten von einer einzigen Substanz ausgemacht, sind vielmehr mehrentheils Gemenge aus verschiedenen höheren Alkoholenen von der oben angegebenen allgemeinen Formel, wie schon aus dem zwischen 35 und 65° schwankenden Schmelzpunkte hervorgeht. Nicht selten enthalten sie aber auch feste sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, z. B. Stearin, eingemengt, und sind in solchem Falle zu obigen Zwecken nicht anwendbar.

Naphthalin.

Das Naphthalin wird in den Leuchtgasfabriken als lästiges Nebenproduct gewonnen und ist besonders merkwürdig durch die zahlreichen davon abgeleiteten Erzeugnisse, welche bei Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. daraus hervorgehen. In neuerer Zeit hat es auch als Material zur künstlichen Darstellung von Benzoësäure (vgl. d. A.) eine technische Wichtigkeit erlangt.

---

Anthracen.

Das Anthracen (auch Paranaphthalin genannt) bildet weisse, perlmutterglänzende Schuppen, schmilzt zwischen 204 und 212° C., siedet zwischen 320 und 330° C. und sublimirt unverändert; es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeiste wenig, etwas mehr in heissem, reichlich in Aether und Benzin (Phenylhydrür), ebenso in Essigsäurehydrat löslich. Durch anhaltende Behandlung mit Salpetersäure oder der essigsauren Lösung mit Chromsäure wird es in die Verbindung $C^{28}H^8O^4$ (oder $C^{14}H^8O^2$), von Anderson Oxanthracen genannt, übergeführt. Den Herren Gräbe und Liebermann ist es gelungen, aus diesem letzteren Körper, welchen sie mit dem Namen Anthrachinon bezeichnen, Alizarin ($C^{28}H^8O^8$ oder $C^{14}H^8O^4$) den wesentlichen Farbestoff der Krappwurzel (Färberröthe) künstlich zu erzeugen (vgl. Chem. Centralbl. 1869. S. 476 und Ann. d. Chem. u. Pharmac. Supplementb. VII. S. 257).

---

Kohlenwasserstoffe: $C^nH^{n+2}$

Die Kohlenwasserstoffe, deren quantitative Zusammensetzung der empirischen Formel $C^nH^{n+2}$ entspricht, sind ganz besonders im rohen amerikanischen Petroleum, dessen Siedpunkt schon wenig über 0° beginnt und allmälig bis auf 200° und darüber steigt, in reichlicher Menge enthalten, und können durch fractionirte Destillation mehr oder weniger rein daraus abgeschieden werden. Man betrachtet dieselben als Wasserstoffverbindungen (Hydrüre) von Aetherradicalen aus der Methylätherreihe, und hat dieselben auch dem entsprechend benannt, z. B. (C = 6)

Butylhydrür = $C^8H^9,H$ (siedet bei + 10°),
Amylhydrür = $C^{10}H^{11},H$ (siedet bei + 30°),
Capronylhydrür = $C^{12}H^{13},H$ (siedet bei 68°),
Oenanthylhydrür = $C^{14}H^{15},H$ (siedet bei 93°),
Caprylhydrür = $C^{16}H^{17},H$ (siedet bei 117°)

u. s. w. Die niedern Glieder sind gasförmig, wie z. B. Methylhydrür = $C^2H^3,H$, welches letztere auch leichtes Kohlenwasserstoffgas, und bezüglich seines natürlichen Vorkommens auch Sumpfgas, Grubengas (vgl. d. A.) genannt wird. In Uebereinstimmung mit dieser supponirten chemischen Constitution der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe steht deren rationelle Erzeugung aus anderweitigen Verbindungen von Aetherradicalen (so giebt Aethyliodür mit gepulverten Zink und Wasser in zugeschmolzener Glasröhre längere Zeit auf 150° erhitzt: Zinkiodür, Zinkoxydhydrat und Aethylhydrür, nämlich: $C^4H^5,I + 2Zn + 2 HO = ZnI + ZnOHO + C^4H^5,H$), und ebenso deren Ueberführung in die entsprechenden Alko-

Künstliche Erzeugung der Kohlenwasserstoffe.

hole (so kann z. B. das aus Erdöl abgeschiedene Capronylhydrür = $C^{12}H^{13},H$ successiv in Capronylhodür = $C^{12}H^{13},I$ und essigsaures Capronyloxyd = $C^{12}H^{13}OAe$, und letzteres endlich durch Einwirkung von Kalihydrat in essigsaures Kali und Capronylalkohol = $C^{12}H^{14}O^{2}$ übergeführt werden). Eine ziemlich allgemeine Erzeugungsweise dieser Kohlenwasserstoffe besteht auch darin, dass man ein Gemeng aus dem Alkalisalze der Alkoholsäure des nächst höheren Alkohols und dem alkalischen Hydrate der trockenen Destillation unterwirft (so liefert essigsaures Natron mit Natronhydrat erhitzt kohlensaures Natron und Methylhydrür, nämlich: $NaO.C^{4}H^{3}O^{3} + NaO,HO = 2NaOCO^{2} + C^{2}H^{4}$). — Man hat zur Bezeichnung der einzelnen Arten dieser Kohlenwasserstoffe auch Namen in Anwendung gebracht, welche von dem Namen der Säure abgeleitet sind, in welche die ersteren nach vorgängiger Verwandlung in Alkohole schliesslich übergeführt werden können, so der Name Formen für Methylhydrür, Aceten für Aethylhydrür u. s. w. Nach einem dritten Nomenclaturprincipe endlich wird der Benennungsweise der einzelnen Arten die Anzahl der in einem Aequivalente derselben enthaltenen doppelwerthigen Kohlenstoffäquivalente (somit = 12) zum Grunde gelegt und durch aus dem Griechischen entlehnte Zahlwörter mit der Endsilbe *yl* ausgedrückt. So würde demzufolge dem

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Namen | Methylhydrür | der Name | Monylhydrür | = $CH^{3},H$, |
| „ | Aethylhydrür | „ | Diylhydrür | = $C^{2}H^{5},H$, |
| „ | Propylhydrür | „ | Triylhydrür | = $C^{3}H^{7},H$, |
| „ | Butylhydrür | „ | Tetrylhydrür | = $C^{4}H^{9},H$, |
| „ | Amylhydrür | „ | Pentylhydrür | = $C^{5}H^{11},H$, |
| „ | Capronylhydrür | „ | Hexylhydrür | = $C^{6}H^{13},H$, |

u. s. w. gleichbedeutend sein.

---

Kohlenwasserstoffe: $C^{n}H^{n-6}$

Die Kohlenwasserstoffe, deren quantitative Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{n}H^{n-6}$ ($C = 6$) entspricht, sind besonders in reichlicher Menge in dem leichten ätherischen Steinkohlenöle enthalten und stehen zu den Aetherradicalen der Benzylätherreihe und zu den von diesen abgeleiteten aromatischen Säuren in ähnlichem Verhältnisse wie die vorerwähnten Kohlenwasserstoffe zu den Aetherradicalen der Methyläthergruppe und den davon abgeleiteten Alkoholsäuren, daher sie in Betreff der chemischen Constitution ebenfalls als Hydrüre von Aetherradicalen betrachtet werden können. Die bekanntesten Arten derartiger Kohlenwasserstoffe sind:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Phenyl | = $C^{12}H^{6}$ | oder | Phenylhydrür | = $C^{12}H^{5},H$ | (siedet etwas über 80° C.) |
| Benzyl | = $C^{14}H^{8}$ | „ | Benzylhydrür | = $C^{14}H^{7},H$ | (siedet um 30° höher) |
| Tolyl | = $C^{16}H^{10}$ | „ | Tolylhydrür | = $C^{16}H^{9}, H$ | |
| Xylyl | = $C^{18}H^{12}$ | „ | Xylylhydrür | = $C^{18}H^{11},H$ | |
| Cymyl | = $C^{20}H^{14}$ | „ | Cymylhydrür | = $C^{20}H^{13},H$ | u. s. w. |

Diese Specialnamen sind von den Namen der betreffenden Alkohole, andere übliche Specialnamen von den Namen der Säuren der nächst höheren Alkohole abgeleitet, aus welchen diese Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise entstehen, wie die vorhergehenden aus den Säuren der Methylalkohole, was allerdings zu gewissen Verwirrungen Veranlassung geben kann. So sind z. B. gleichbedeutend mit Phenyl oder Phenylhydrür die Namen Benzol und Benzin, weil der betreffende Körper auch entsteht, wenn Benzoësäurehydrat mit Kalk destillirt wird, nämlich $HO.C^{14}H^{5}O^{3} + 2CaO = 2CaOCO^{2} + C^{12}H^{6}$. Ebenso ist der Name Toluol gleichbedeutend mit Benzyl, der Name Xylol gleichbedeutend mit Tolyl, der Name Cymol gleichbedeutend mit Xylyl u. s. w. Die Endsilbe *ol* sollte aber, wie bereits S. 239 erwähnt, für sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe reservirt sein.

Benzin.

Von diesen Kohlenwasserstoffen hat das Phenyl oder Phenylhydrür (Benzol, Benzin) in neuerer Zeit in mehrfacher Beziehung grosses Interesse*) erlangt und wird in grossem Maassstabe aus dem ätherischen Steinkohlentheeröl abgeschieden und auch, wo es um vollkommene Reinheit zu thun, aus Benzoësäure dargestellt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, mehr oder weniger unangenehmen

(je nach dem Ursprunge) Geruche, weder mit Wasser, noch mit conc. Schwefelsäure, wohl aber mit Weingeist und Aether mischbar. Das spec. Gewicht ist 0,86—0,88 bei + 15°, der Siedpunkt 82—85°, der Erstarrungspunkt wenig unter 0°. Das Phenylhydrür oder Benzin ist, wie alle Kohlenwasserstoffe derselben Gruppe, ganz besonders charakterisirt durch die Leichtigkeit, womit es durch Einwirkung

Nitrobenzin. von höchst concentrirter Salpetersäure in eine Nitroverbindung übergeführt werden kann. Wird es nämlich zu in einem Kolben befindlicher höchst conc. Salpetersäure zu ungefähr gleichen Volumtheilen behutsam und allmälig zugefügt und die Mischung erwärmt, bis sie eine strohgelbe Farbe angenommen hat, hierauf mit Wasser verdünnt, so scheidet sich der neu entstandene Körper als eine ölige Flüssigkeit von gelblicher Farbe am Boden ab. Durch Waschen mit Wasser kann alle anhängende freie Säure leicht entfernt werden. Dieser neue Körper ist Nitrophenyl (Nitrobenzin, Nitrobenzid) = $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4}$ oder $C^{12}{}^{H^4}_{NO^4}$,H. Er besitzt einen intensiven süssen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Zimmtöls und des Bittermandelöls liegt, daher auch die Bezeichnung künstliches Bittermandelöl (*Essence de Mirban*), welche dieser Körper im Handel führt. Durch Wasserstoff in *statu nascente* wird das Nitrophenyl in Phenylamin übergeführt, nämlich $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4} + 6H = 4HO + N^{H^2}_{C^{12}H^5}$, welches letztere mit Anilin (vgl. d. A.) identisch ist. In gleicher Weise kann aus dem Benzylhydrür das Nitrobenzyl (Nitrotoluol) = $C^{14}{}^{H^7}_{NO^4}$ und aus letzterem das Benzylamin (Toluidin) = $N^{H^2}_{C^{14}H^7}$ erzeugt werden, u. s. w. — Mit Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich Phenylhydrür unter Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser zu einem neutralen Körper, Sulfobenzid (Mitscherlich) oder Phenylsulfoxylür = $C^{12}H^5,SO^2$ oder $(C^6H^5)^2SO^2$, wenn die Atomwerthe von C, S und O verdoppelt angenommen werden. Wird anstatt Anhydrids conc. Schwefelsäure oder Schwefelsäurehydrat mit Phenylhydrür erwärmt, so entsteht ein saurer Körper, nämlich Sulfophenylsäurehydrat = $HO(C^{12}H^5SO^2,SO^3)$ oder $H^2O(C^6H^5)^2SO^2,SO^3$. — Unter Einwirkung von Chlor geht Phenylhydrür in Chlorwasserstoff und $C^2Cl$ oder, wenn C = 12, CCl, d. h. Einfach-Chlorkohlenstoff (vgl. S. 195) über.

*) Ph. Germ. (1872) hat es unter dem Namen Benzolum unter den Reagentien aufgenommen.

Das Benzinum (Petroleumbenzin) der Ph. Germ. (1872) ist von dem so eben beschriebenen homogenen Benzin oder Phenylhydrür ganz verschieden. Es ist, wie der Petroleumäther derselben Pharmakopöe ein Product der fractionirten Destillation des amerikanischen Erdöls, aber von höherem Siedpunct (60—80° C.) und höherem spec. Gew. (0,680—0,700) als der Petroleumäther, besteht wesentlich aus Capronylhydrür und enthält allerdings auch echtes Benzin in wechselnder Menge als Gemengtheil. Es ist wie Petroleumäther leicht entzündlich und erfordert in der Handhabung gleiche Vorsicht.

---

B. Die als Phenole im Allgemeinen bezeichneten sauerstoffhaltigen Brandöle entsprechen in Betreff ihrer quantitativen Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^n H^{n-6} O^2$ oder (wenn C = 12 und O = 16) $C^n H^n O$. Es sind, wenn durch Erwärmung verflüssigt, ätherisch-ölige, in Wasser untersinkende, darin nur in sehr beschränktem Maasse lösliche entzündliche Flüssigkeiten von hohem Siedpunkt (nahe an 200° und darüber), welche gegen Alkalimetalle und conc. Schwefelsäure den Alkoholen ähnlich sich verhalten. Doch geben sie keine den Alkoholsäuren entsprechende Säuren, verhalten sich vielmehr selbst den alkalischen Basen und den Aetherbasen gegenüber als Säuren, daher auch gewisse dahin deutende Specialnamen. Der Name Phenol ist vom griechischen Worte φαίνω, ich scheine, leuchte, abgeleitet, wegen der Entstehung bei der Leuchtgasfabrikation.

Phenol. Das Phenol im engern Sinne, gewöhnlich Phenylsäure, auch Carbolsäure (*Acidum carbolicum*) genannt, entspricht in Betreff der Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^6O^2$ oder, wenn C = 12 und O = 16, $C^6H^6O$, in beiden Fällen = 94. Das Verfahren zu seiner Gewinnung aus dem Steinkohlentheeröle besteht im Wesentlichen in Folgendem: Das Oel wird einer fractionirten Destillation unterworfen und die bei einer Temperatur zwischen 150 und 200° übergehenden Antheile werden für sich aufgefangen. Dieses Destillat wird mit

concentrirter Kalilauge versetzt, wodurch es sich in einen weissen Krystallbrei verwandelt. Man löst diesen Brei in heissem Wasser auf, entfernt das sich abscheidende Oel, neutralisirt die wässerige alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, wäscht das sich in Gestalt eines Oels abscheidende Phenol mit wenig Wasser, digerirt es mit Chlorcalcium, rectificirt es nochmals, kühlt es in einer verschlossenen Flasche allmälig bis auf — 10° ab und giesst den flüssig gebliebenen Theil von dem auskrystallisirten reinen Phenol ab (Laurent in Liebig's Ann. B. 43, S. 200 u. ff.). Das Phenol entsteht ausserdem noch bei manchen andern chemischen Processen, so beim Erhitzen von Spiroyl- und Salicylsäurehydrat mit Aetzkalk in Ueberschuss (nämlich: $HO,C^{14}H^5O^5 + 2CaO = 2CaOCO^2 + C^{12}H^6O^2$), daher auch die Namen: Spirol und Salicol; ebenso beim Erhitzen von Salicin (daher der Name: Salicon) mit Kalkhydrat auf Kosten des in ersterem enthaltenen Saligenins, welches hierbei zunächst unter Entwickelung von Wasserstoff in Salicylsäure und dann in Kohlensäure und Phenol übergeht. Andererseits kann Phenol auch wieder in Salicylsäure übergeführt werden (vgl. S. 250). Im Bibergeil ist, wie zuerst Wöhler nachgewiesen, Phenol fertig gebildet enthalten, und es wird dadurch der eigenthümliche Geruch des erstern wesentlich bedingt. — Das reine Phenol oder die reine Carbolsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein starres Aggregat von farblosen Nadeln, welche erst bei + 41° schmelzen, doch bewirkt schon ein geringer Wassergehalt, dass es auch bei 0° noch flüssig bleibt und stellt in solchem Zustande eine farblose oder durch Einwirkung der Luft etwas gelblich oder röthlich gefärbte ölige Flüssigkeit dar von ganz eigenthümlichem höchst durchdringenden Geruche, brennendem, ätzendem Geschmack, macht auf der Haut weisse Flecke, die bald roth werden und sich in einigen Tagen abschuppen. Das durch Erwärmung verflüssigte Präparat kommt bei weiterer Erhitzung bei 180° C. zum Sieden und destillirt unverändert über. In Wasser getröpfelt, sinkt es darin unter, wird aber beim Umschütteln gelöst und zwar in dem Verhältnisse von 1:20. Aus solcher Lösung wird es durch Kochsalz zum grössten Theil wieder abgeschieden, was ein leichtes Mittel abgiebt zur Entfernung etwa vorhandener fremder in Wasser unlöslicher Beimengungen.*) Es ist mit Weingeist, Aether, conc. Essigsäure, auch mit wässerigen Lösungen von Aetzkali und Aetznatron mischbar, giebt mit Collodium ein Coagulum. Die wässerige Lösung röthet nicht Lackmuspapier, coagulirt Eiweiss und hemmt die Fäulniss, wird durch Zusatz einer verdünnten Eisenoxydlösung blau gefärbt, durch Bromwasser auch bei grosser Verdünnung in gelblichweisse Flocken gefällt, welche Tribromphenol ($C^{12}{}^{H^2}_{Br^3}O^2$ oder $C^6{}^{H^2}_{Br^3}O$) sind. Wird ein Fichtenholzspahn in die wässerige Lösung, dann in Salzsäure getaucht und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt sich der Spahn blau oder violett.**) — Das Phenol verbindet sich einer Säure ähnlich mit den alkalischen Oxyden unter Austritt von Wasser (daher die Namen Phenyl- und Carbolsäure); die Natronverbindung wird in wässeriger Form (*Liquor Natri carbolici* Ph. Germ. 1872) als Arzneimittel, besonders äusserlich, benutzt. Es verbindet sich auch mittelbar mit den Aetherbasen***), verhält sich aber anderseits auch einem Alkohol ähnlich (daher die demselben beigelegte Bezeichnung: Phenylalkohol) und giebt mit conc. Schwefelsäure eine Mischung, woraus nach längerer Zeit Wasser kein Phenol mehr ausscheidet. Es ist Phenyloxydschwefelsäure ($HO,C^{12}H^5O2SO^3$ oder $C^6H^6O,SO^3$) entstanden, deren Verbindung mit Zinkoxyd von Ph. Germ. 1872 als offic. Präparat aufgenommen ist (vgl. § 331). — Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure wird Phenol in zahlreiche chlorirte, bromirte und nitrirte Verbindungen übergeführt. Von den letztern ist das Trinitrophenol (Trinitrophenylsäure, Trinitrocarbolsäure, auch Pikrinsäure genannt) in mehrfacher Beziehung von Interesse, weil es in Verbindung mit Kali (*Kali picricum* oder *nitropicricum*) als Arzneimittel in Anwendung genommen worden, auch als Reagens auf Kali, Blausäure, Glykose, und in der Technik als sehr werthvolles Färbemittel der thierischen Faser (Wolle, Seide) benutzt wird (vgl. S. 252). — Wird Phenol in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet, so geht es in Phenylhydrür (vgl. S. 247) über, und umgekehrt kann aus der oben erwähnten Phenyloxydschwefelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat Phenol regenerirt werden.

Carbolsäure.

Carbolschwefelsäure.

*) Die durch Erwärmung oder durch eingesogene Feuchtigkeit verflüssigte Phenyl- oder Carbolsäure wird mit etwa dem 20fachen Gewicht Wassers kräftig und wiederholt geschüttelt, das Gefäss mit der Mischung dann verschlossen ruhig bei Seite gestellt. Nach Verlauf einer

gewissen Zeit haben sich die fremden Gemengtheile am Boden angesammelt, während die abgeklärte wässerige Flüssigkeit nun eine Lösung von reiner Phenylsäure darstellt. Diese wird durch ein genässtes Filter von allen etwa noch darin schwebenden Oeltheilchen befreiet und nun reines Kochsalz bis zur Sättigung darin gelöst, wodurch der allergrösste Theil der aufgelösten Phenylsäure in Gestalt einer aufschwimmenden Oelschicht abgeschieden wird, und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Salzlösung leicht getrennt werden kann. Das also gereinigte Präparat, welchem aller unangenehme Geruch abgeht, enthält 5–6 Proc. Wasser, bleibt in Folge dessen bei mittlerer Temperatur noch flüssig, ist somit zur arzneilichen Dispensation viel geeigneter als das starre Präparat und giebt schon mit 16 Th. Wasser eine klare Lösung.

**) Diese von Runge zuerst erkannte Reaction wird durch das im Fichtenholz enthaltene Coniferin (vgl. S. 240) bedingt.

***) Das bei der Destillation von Anissäure (§ 147 B. f.) mit Kalkhydrat oder von Gaultheriaöl (wesentlich salicylsaures Methyloxyd) mit Baryt entstehende Anisol = $C^{14}H^8O^2$ ist phenylsaures Methyloxyd ($C^2H^3O,C^{12}H^5O$); das bei gleicher Behandlung von salicylsaurem Methyloxyd entstehende sogenannte Phenetol oder Salithol ist phenylsaures Aethyloxyd. Das Phenamylol ist phenylsaures Amyloxyd; dagegen ist das sogenannte Benzophenid, welches bei der Einwirkung von Benzoxylchlorid auf Phenol erzeugt wird (nämlich: $C^{14}H^5O^2,Cl + C^{12}H^6O^2 = HCl + C^{26}H^{10}O^4$), als benzoësaures Phenyloxyd ($C^{12}H^5O,C^{14}H^5O^3$) aufzufassen. — Es sind in allen diesen Beispielen, der leichtern Uebersicht wegen, die ältern Atomwerthe von C und O beibehalten.

Salicylsäure.

Der oben erwähnten Phenyloxydschwefelsäure entspricht in Betreff der chemischen Constitution die in letzter Zeit wichtig gewordene Salicylsäure (§ 147. B. f.). Diese Säure verhält sich in der That synthetisch und analytisch als Phenyloxyd-Kohlensäure ($HO,C^{12}H^5O2CO^2$ oder $C^6H^6O,CO^2$ = 138), d. h. die Salicylsäure kann in diese Componenten zerlegt und auch aus denselben wieder erzeugt werden. Auf letzterem Wege (indem man über erhitztes trockenes phenylsaures Natron trockene Kohlensäure strömen lässt) wird in der That auch gegenwärtig diese Säure in grossem Maassstabe producirt, behufs deren Verwendung als antiseptisches Mittel, in welcher Beziehung sie in vielen Fällen die Phenyl- oder Carbolsäure, deren Flüchtigkeit und Hygroskopität sie nicht theilt, vortheilhaft ersetzt (vgl. Journ. f. prakt. Chem. N. Folge B. 10, 11 und 12, ferner Pharmac. Centralhalle 1877, S. 353 u. 1875, S. 230).

Die Salicylsäure des Handels erscheint gewöhnlich als weisses lockeres krystallinisches Pulver oder auch als lockeres Hanfwerk kleiner farbloser Krystallnadeln. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heisser Lösung kann die Säure aber auch in Gestalt von zolllangen Nadeln erhalten werden. Sie ist geruchlos und von süsslich-saurem Geschmacke, im Schlunde reizend. Wird etwas davon in einem trockenen weiten Reagircylinder behutsam erhitzt, so schmilzt es zunächst und sublimirt dann ohne Rückstand; bei rascher Erhitzung, besonders wenn die Probe zuvor mit etwas Glaspulver vermischt worden, zerfällt die Säure in ihre Componenten, Phenylsäure und Kohlensäure. In kalte reine conc. Schwefelsäure eingetragen, wird die reine Säure ohne Färbung gelöst. Von kaltem Wasser wird die Säure nur in sehr geringer Menge ($^1/_{700}$) gelöst, viel mehr aber von heissem Wasser, ebenso von Weingeist, Aether, Chloroform ($^1/_{80}$) und Glycerin ($^1/_{32}$). Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, wird durch verdünnte Eisenoxyd- und Eisenchloridflüssigkeit intensiv violett bis blutroth gefärbt (nächster Unterschied von der Benzoësäure). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure geht die Salicylsäure unter heftiger Einwirkung in Kohlensäure und Pikrinsaure über. — Mit den Alkalien bildet die Salicylsäure in Wasser reichlich lösliche Salze, welche weniger leicht als die entsprechenden Carbolsäuresalze der Zersetzung unterliegen.

Salicylsaures Natron.

Das Natrumsalz (salicylsaures Natron, *Natrum salicylicum*, = $NaO,C^{14}H^5O^5 + HO$ oder $NaO,C^{12}H^5O2CO^2 + HO$ = 169 oder $[C^7H^5O]^2Na^2 + H^2O$ = 338) wird arzneilich angewandt und von chemischen Fabriken in den Handel gebracht. Es ist ein weisses, fast geruchloses krystallinisches Pulver von süsslich salzigem, mildalkalischem Geschmack, hinterlässt beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech einen alkalischen Rückstand, welcher die Löthrohrflamme gelb färbt. Es ist in Wasser reichlich löslich, etwas weniger in Weingeist ($^1/_6$). Die wässerige Lösung ist farblos, reagirt schwach alkalisch, wird durch Eisenoxyd- und Eisenchloridlösung

dunkel violett gefärbt, nach Ansäuerung mit Salpetersäure durch Lösungen von Höllenstein und salpetersaurem Baryt nicht getrübt. Von conc. Schwefelsäure wird das Salz, wie die Säure selbst, zunächst farblos, auch ohne Brausen gelöst.

---

Mit dem Phenol im engern Sinne homolog und im allgemeinen chemischen Verhalten übereinstimmend ist das Creosol oder Cresylphenol, welches in dem bei der Rectification rohen Phenols zwischen 200 und 220° C. übergehenden Antheile enthalten ist. Seine Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{14}H^{8}O^{2}$ oder $C^{7}H^{8}O$ (ist somit mit dem Benzylalkohol und dem Anisol isomer), es zeigt dasselbe amphoterische Verhalten wie Phenol und kann demzufolge bald als Cresyloxydhydrat = $C^{14}H^{7}O,HO$, bald als Cresylsäurehydrat = $HO,C^{14}H^{7}O$ aufgefasst werden. Erstarrt erst unter — 18° C. — Auf Creosol folgt in der homologen Reihe das Phlorol = $C^{16}H^{10}O^{2}$, welches ebenfalls im Steinkohlentheer sich vorfindet. — Verschieden aber in Betreff des Ursprungs ist das Thymol = $C^{20}H^{14}O^{2}$ oder $C^{10}H^{14}O$, welches in manchen ätherischen Oelen pflanzlicher Abstammung vorkommt, besonders in reichlicher Menge im Thymianöle, daher der Name. Es krystallisirt in farblosen Tafeln, schmilzt erst bei + 44° C. und siedet bei 230° C. Es riecht angenehm thymianähnlich, schmeckt brennend, pfefferartig, löst sich wenig ($^{1}/_{333}$) in Wasser, reichlich aber in Weingeist, Aether und Oelen; wie die Phenole im Allgemeinen ist es auch in wässerigen Alkalien löslich, daher auch die Bezeichnung als Thymylsäure, und wirkt gleich diesen fäulniss- und gährunghemmend. Creosol. Tymol.

Von den Phenolen durch einen höheren Sauerstoffgehalt unterschieden sind die Guajacole, also genannt weil sie besonders in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation des Guajacharzes auftreten, obwohl sie ebenfalls in dem schweren Theeröle enthalten sind. Man unterscheidet Alphaguajacol = $C^{14}H^{8}O^{4}$ und Betaguajacol, auch Kreosol genannt, = $C^{16}H^{10}O^{4}$. Das erstere siedet bei 205° C., das zweite bei 219° C.; sie stimmen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten mit den Phenolen überein und können ebenfalls als Oxydhydrate und als Säurehydrate aufgefasst werden. Guajacol.

---

Die Phenole und Guajacole bilden die wesentlichen Gemengtheile der sogenannten Kreosote, wovon man zunächst zwei Arten unterscheidet, nämlich Steinkohlentheerkreosot und Buchenholztheerkreosot. Der erstere besteht wesentlich aus Phenol. Der letztere, der ursprünglich von Reichenbach mit dem Namen Kreosot (d. h. Fleisch erhaltender Stoff) bezeichnete Körper, wird ausschliesslich aus Buchenholztheer gewonnen, und zwar im Wesentlichen nach folgendem Verfahren: Man füllt eine geräumige kupferne Destillirblase zum dritten Theile damit an und unterwirft den Inhalt einer fractionirten Destillation. Erst wenn bei verstärktem Feuer eine höchst saure Flüssigkeit übergeht, die beim Vermischen mit Wasser ein schweres Oel fallen lässt, wird das Destillat abgesondert gesammelt, dieses dann nach vorgängiger Neutralisation mit kohlensaurem Kali rectificirt, hierbei aber das in Wasser untersinkende Oel für sich aufgefangen, in Aetzkalilauge von 1,120 spec. Gewicht gelöst, das sich auf der Oberfläche abscheidende leichte Oel getrennt, die alkalische Flüssigkeit abermals der Destillation unterworfen, so lange als noch mit dem Wasser Oel übergeht, und endlich, wenn letzteres nicht mehr stattfindet, Schwefelsäure zugefügt und weiter destillirt, wobei das durch die Schwefelsäure aus der Verbindung mit Kali abgeschiedene Kreosot übergeht. Es ist jedoch auch jetzt noch mit nicht ganz unbeträchtlicher Menge empyreumatischer Stoffe anderer Art, welche eine allmälige Färbung desselben beim Zutritte der Luft bedingen, vermischt. Um es möglichst rein zu haben, muss es wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung erst für sich, dann mit Schwefelsäure destillirt werden, bis es endlich von Kalilauge und Essigsäure von 60 % Säuregehalt ohne Rückstand aufgenommen wird. Hierauf wird es, um das Wasser zu entfernen, für sich aus einer Glasretorte destillirt, wobei man die zuerst übergehenden wasserhaltigen Oeltheile bei Seite setzt und nur das constant bei + 203° C. übergehende Oel für sich auffängt. Kreosote.

Eigenschaften des Kreosots.

Es ist eine farblose oder schwachgelbliche, klare, ölige, vollkommen neutrale Flüssigkeit von durchdringendem bibergeilähnlichen Geruche, äusserst scharfem und beissendem Geschmacke und starkem Lichtbrechungsvermögen. Das spec. Gewicht schwankt zwischen 1,04 und 1,07 bei + 12° C., es siedet bei 203° C. und erstarrt noch nicht bei — 27°. Es löst sich in 100 Th. Wasser fast völlig (die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenoxydlösung nicht blau), nimmt selbst gegen 10% von letzterem auf, ist mit Weingeist, Aether, conc. Essigsäure, Oelen, Collodium, nicht aber mit Salmiakgeist mischbar, löst Phosphor, Schwefel, Fettsubstanzen, Harze u. s. w. auf, coagulirt Eiweiss, Blut, wirkt fäulnisswidrig, daher auch der Name. Es giebt mit Kali eine krystallisirbare Verbindung; mit weingeistiger Kalilösung destillirt, wird es zersetzt und mit dem Weingeist geht ein aromatisch riechendes Oel über. — Dieses ächte und allein officinelle Kreosot ist somit in vielen Punkten (Sied- und Erstarrungspunkt, Verhalten gegen Salpetersäure, womit es keine oder doch nur Spuren von Pikrinsäure liefert, Verhalten gegen Salmiakgeist und Eisenoxydlösung, gegen Collodium, womit es nicht gelatinirt u. s. w.) sehr wesentlich vom Phenol unterschieden. In Betreff der chemischen Constitution scheint es im wesentlichen aus einer einem sauren Aether oder Aethersäure ähnlichen Verbindung zu bestehen, deren saurer Bestandtheil die Zusammensetzung $HO,C^{16}H^{9}O^{3}$ (also Betaguajacol), der basische die Zusammensetzung $C^{18}H^{11}O$ (Xylyloxyd) hat. Die nähere Zusammensetzung dieser Verbindung würde somit der rationellen Formel $C^{18}H^{11}O,HO2C^{16}H^{9}O^{3}$ (= $C^{50}H^{30}O^{8}$) entsprechen und für die procentische Zusammensetzung 76,1 Kohlenstoff, 7,6 Wasserstoff und 16,3 Sauerstoff ergeben, womit auch die Analysen von Ettling und Gorup-Besanez übereinstimmen.

---

Pikrinsäure.

Die S. 249 erwähnte Trinitrophenylsäure oder Trinitrocarbolsäure ist derselbe Körper, welcher auch unter den Namen: Welter's Bitter, Kohlenstickstoffsäure, Bittersäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Nitrophenylsäure begriffen wird, und auch mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë erzeugten Chrysolepinsäure und endlich auch mit der Pikranissäure (Zersetzungsproduct des Trinitroanisols oder trinitrophenylsauren Methyloxyds durch Kalihydrat) identisch ist. Die chemische Constitution wird durch durch die ältere Formel $HO,C^{12}{}^{H^2}_{(NO^4)^3}O$ oder die neuere $C^6H^2(NO^2)^3$, OH = 229 ausgedrückt. — In pharmaceutischen Laboratorien stellt man diese Säure vorkommenden Falls am schnellsten mittelst Salicins dar. Man übergiesset in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden 1 Th. Salicin mit 9 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, erwärmt den Kolben im Sandbade, bis die Entwickelung von rothen Dämpfen beginnt, stellt den Kolben hierauf auf etwas warmen Sand unter einem gut ziehenden Schornstein, bis die heftige Einwirkung nachgelassen, und lässt diese endlich auf heissem Sande sich vollenden. Sobald die Entwickelung rother Dämpfe aufgehört, lässt man erkalten. Ein Theil der Pikrinsäure scheidet sich nun in hellgelben schuppigen oder abgeplatteten nadelförmigen Krystallen aus, welche man mittelst eines Trichters, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Schiessbaumwolle verstopft ist, von der sauren Mutterlauge trennt und nach Abfluss der Flüssigkeit behufs vollständiger Austrocknung auf einen gut ausgetrockneten Dachziegel ausbreitet. Die saure Matterlauge lässt bei der Neutralisation mit einer Lösung von kohlensaurem Kali pikrinsaures Kali in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers fallen. Dessen Zusammensetzung ist = $KO.C^{12}{}^{H^2}_{(NO^4)^3}O$.

Die reine Pikrinsäure bildet, wie schon erwähnt, schuppige oder abgeplattete nadelförmige Krystalle von blassgelber Farbe, ist geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmacke, wirkt giftig.*) Eine kleine Probe davon auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt zunächst und giebt gelbe Dämpfe aus; bei rascherem und stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung und Feuererscheinung ein, wobei schliesslich ein kohliger Rückstand verbleibt, welcher bei fortgesetztem starkem Erhitzen endlich vollständig verschwindet (ein alkalisch reagirender Rückstand würde auf einen Gehalt an fixem Alkali hinweisen). Die reine Säure bedarf von kaltem Wasser (6—7° C.) gegen 150 Th., von heissem Wasser (80° C.) nur 25 Th. zur Lösung. Die Gegenwart von Mineralsäuren vermindert die Löslichkeit. Die Lösung ist gelb, schmeckt bitter, röthet Lackmuspapier, lässt Kalkwasser ungetrübt (Abwesenheit von Oxalsäure). In Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Petroläther

ist die Pikrinsäure viel reichlicher löslich, mehrentheils mit gleicher Farbe. Die in Wasser nicht löslichen Lösungsmittel mit der wässerigen Lösung geschüttelt entziehen letzterer die Säure. Aehnliches findet auch statt, wenn die wässerige Lösung mit thierischer Faser (Wolle, Seide) digerirt wird. Die Faser färbt sich gelb.

Die Pikrinsäusesalze mit alkalischer Basis sind gelb, krystallisirbar, verpuffen beim Erhitzen. Das Kalisalz bedarf gegen 14 Th. siedendes Wasser, bei 20° C. dagegen mehr denn 260 Th. Wasser und von höchst rectificirtem Weingeiste 735 Th. zur Lösung; das Natronsalz ist schon in 15 Th. kaltem Wasser löslich. Diese Lösung kann ohne irgend einen Zusatz als gelbe, und nach dem Zusatze einer angemessenen Menge einer Auflösung von Indigcarmin als grüne Tinte benutzt werden. Technisch wird die Pikrinsäure in der Seide- und Wollefärberei angewandt. Ein Grm. reicht aus, um 1 Kilogrm. Seide strohgelb zu färben. — Das Natronsalz explodirt beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit (vgl. Dingler's Journ. B. 180, S. 327). Die Lösung dient als Reagens auf lösliche Kaliumsalze vgl. § 204. Gelbe und grüne Tinte.

Durch reducirende Agentien (Schwefelammonium, Eisenvitriol und Alkali, Glycose und Alkali u. s. w.) wird die Trinitrophenylsäure in Dinitroamidophenylsäure = $HO,C^{12}\begin{smallmatrix}H^2\\(NO^4)^2\\(NH^2)\end{smallmatrix}O$ übergeführt, welche gewöhnlich Pikraminsäure oder auch Hämatinsäure, wegen der blutrothen Farbe der Lösung, genannt wird. Es beruht hierauf die Anwendung der Pikrinsäure als Reagens zur Erkennung von Trauben- oder Stärkezucker im Rohrzucker, von Glycose im Harn. — Wird zu einer heissen alkalischen Lösung von Pikrinsäure oder eines pikrinsauren Alkali's etwas von einer blausäurehaltigen Flüssigkeit oder von einem gelösten Cyanalkalimetall zugefügt, so färbt sich die Mischung alsbald tief violettroth durch Bildung einer anderweitigen substituirten Säure, welche die Namen Isopurpursäure (Hlasiwetz) und Pikrocyaminsäure (Baeyer) erhalten hat, aber nur in Verbindung mit Basen existirt. — Trinitrophenylsäure mit in Wasser gerührtem Chlorkalk destillirt liefert das eigenthümliche Product, welches von Stenhouse, dessen Entdecker, Chlorpikrin genannt worden, und noch auf manche andere Weise erzeugt wird, so durch Destillation von Methylalkohol mit Schwefelsäure, Salpeter und Kochsalz, ferner durch Behandlung solcher organischer Stoffe, welche mit Salpetersäure Pikrinsäure liefern, zunächst mit Salpetersäure und darauf mit einem Chlorgemisch. Es ist ein schweres (1,66) Oel, siedet bei 112° (A. W. Hofmann), die Dämpfe greifen die Augen sehr heftig an, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist sehr löslich, wird durch starke Mineralsäuren nicht verändert, durch Kalihydrat in der Kälte langsam zersetzt unter Bildung von salpetersaurem Kali und Chlorkalium; in der Wärme kann Explosion eintreten. Mit Wasserstoff im *status nascens* (Eisenpulver und Essigsäure) setzt es sich in Wasser, Chlorwasserstoff und Methylamin ($N\begin{smallmatrix}H^2\\C^2H^3\end{smallmatrix}$) um. Die Elementarzusammensetzung des Chlorpikrins entspricht den Verhältnissen $C^2Cl^3NO^4$; es kann aufgefasst werden als Chloroform, dessen H durch $NO^4$ substituirt ist (= $C^2(NO^4)Cl^3$, daher der Name Trichlornitroform), oder als Methylchlorür, in dessen Methyl 1H durch $NO^4$ und 2H durch 2Cl substituirt sind, somit = $C^2\begin{smallmatrix}NO^4\\Cl^2\end{smallmatrix}Cl$. — Dem Chlorpikrin entspricht ein Brompikrin oder Tribromnitroform. Pikraminsäure. Chlorpikrin.

*) Ueber Aufsuchung von Pikrinsäure in gerichtlich-chemischen Fällen s. Handb. d. gerichtlich-chemischen Analyse 1873. S. 38 u. ff.

## 5. Die Harze und diesen verwandte Stoffe.

§ 134. Die Harze sind organische Producte, welche fast ausschliesslich aus dem Pflanzenreiche abstammen und entweder unmittelbare Erzeugnisse des pflanzlichen Organismus sind, oder auch sehr häufig secundär aus einer Entmischung ätherischer Oele durch den atmosphärischen Sauerstoff hervorgehen. Sie fliessen entweder in ätherischen Oelen gelöst aus der Rinde der Bäume und Sträucher hervor und erhärten an der Luft, in Folge der Verdampfung des Lösungsmittels, oder sie sind, dem Campher Vorkommen der Harze.

ähnlich, in dem Innern der Stämme und Wurzelstöcke abgelagert. Aus Pflanzentheilen, worin sie sich nicht in grösseren Ansammlungen vorfinden, werden sie nach vorgängiger Erschöpfung dieser Theile mit kaltem Wasser durch starken Weingeist ausgezogen (so z. B. das Jalapenharz). Eine Ausnahme von diesem Vorkommen bildet der Bernstein, welcher, zwar ebenfalls von Pflanzen (urweltlichen Coniferen) abstammend, zur Zeit nur fossil oder als Auswüflring des Meeres, besonders der Ostsee, vorkommt.

Allgemeine Eigenschaften der Harze.

Die rohen Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde (Hartharze, z. B. Fichtenharz, Mastix, Sandarak, Copal, Bernstein), oder weich und biegsam (Weichharze, z. B. Asa foetida, Galbanum, Sagapen), in der Wärme meistens ohne Zersetzung schmelzbar, aber niemals ohne Zersetzung verdampfbar, entzündlich und mit heller russender Flamme verbrennlich. Mehrentheils leichter als Wasser, manche aber auch darin untersinkend (Guajakharz), in Wasser unlöslich, mehrentheils löslich in starkem Weingeist (unlöslich z. B. Copal, Bernstein), Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Aether theils löslich, theils nicht (z. B. das ächte Jalapenharz), ebenso in ätherischen und fetten Oelen (unlöslich in Terpenthinöl, z. B. Jalapenharz, Scammoniumharz, Guajakharz). Viele derartige Lösungen von Hartharzen in Weingeist, Terpenthinöl, Leinöl stellen die verschiedenen Harzfirnisse dar, welche je nach der Art des angewandten Harzes odes des Lösungsmittels unterschieden werden. Manche Harze sind erst nach einer vorgängigen Schmelzung dem einen oder dem andern Lösungsmittel zugänglich, so der Copal und der Bernstein. — Mit den Alkalien gehen manche Harze seifenartige Verbindungen ein, welche, wie die eigentlichen Seifen, mit Wasser schäumen, aber durch Kochsalz nicht abgeschieden werden, wohl aber in wässeriger Lösung mit Erd- und Metallsalzen zusammengebracht in ähnlicher Weise, wie die eigentlichen Seifen, zersetzt werden. Von den hierbei entstehenden unlöslichen Harzseifen sind viele in Weingeist und ätherischen Oelen löslich, und manche von diesen Lösungen lassen sich als Firniss benutzen. Manche Harzseifen werden durch ein Uebermaass von alkalischer Lauge aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden (Fichtenharzseife, Perubalsamharzseife), andere nicht (Guajakharzseife, Jalapenharzseife). Verdünnte Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung einer Harzseife das Harz unverändert wieder ab (eine Ausnahme bieten die alkalischen Lösungen des Jalapen- und des Scammoniumharzes dar). — Von conc. Schwefelsäure werden viele Harze in der Kälte gelöst und durch Wasser unverändert abgeschieden; in der Wärme erfolgt Zersetzung. Die Wirkung der Salpetersäure ist verschieden je nach der Concentration, der Dauer der Einwirkung und der Art des Harzes. So liefert das sogenannte gelbe Harz von Botanybay (von *Xanthoroea hastilis* abstammend) sehr viel Pikrinsäure; die Schleimharze liefern Styphninsäure (auch Oxypikrinsäure genannt, weil sie 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält, als die Pikrinsäure), welche nicht bitter, sondern zusammenziehend (daher der Name) schmeckt.

Harzseifen.

Die natürlichen Harze sind nicht homogen.

Die rohen oder natürlichen Harze sind übrigens selten reine Harze, sondern mehrentheils Gemenge aus solchen und nichtharzigen Einmengungen, denen sie die weiche Consistenz und die besondere Färbung, ferner Geschmack, Geruch und theilweise Auflöslichkeit in Wasser verdanken. Besonders reich an solchen Einmengungen sind die sogenannten Gummi-

harze oder Schleimharze (Ammoniak, Galbanum, Asa foetida, Euphorbium, Gummigutt, Myrrhe, Weihrauch, Scammonium). Die Balsame sind mehrentheils Gemenge aus Harz und vielem ätherischen Oele (Terpenthin, Copaivabalsam, Meccabalsam).

Der Perubalsam und ebenso der flüssige Styrax dagegen sind complicirte Gemenge eigenthümlicher Art, welche bei der Destillation mit Wasser kein oder doch nur sehr wenig ätherisches Oel liefern. Der Perubalsam ist im Wesentlichen eine Auflösung von Harz, welches mit dem Harz des Tolubalsams identisch zu sein scheint, Zimmtsäure und Benzoësäure in einem schwierig verflüchtigbaren öligen Körper, Cinnamein oder zimmtsaures Benzoyloxyd = $C^{14}H^7O,C^{18}H^7O^3$, welches mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat heiss behandelt zimmtsaures Kali und Benzoylalkohol (Peruvin) = $C^{14}H^8O^2$ liefert. Das spec. Gewicht des ächten Perubalsams schwankt zwischen 1,15—1,16 bei 17½° C.; ein Gläschen daher, welches bei dieser Temperatur 100 Gran Wasser fasst, fasst vom Perubalsam 115—116 Gran, und bietet das sicherste Mittel, das Unvermischtsein desselben mit einem ätherischen oder fetten Oele oder Weingeist festzustellen. Es beruht hierauf auch die Probe mittelst einer Kochsalzlösung von 18% Kochsalzgehalt (spec. Gewicht = 1,134 bei 17½° C.), worin ächter Perubalsam beim Eintröpfeln noch untersinken muss. — Der flüssige Styrax enthält ausser Harz ebenfalls freie Zimmtsäure und eine krystallisirbare fettige Substanz, Styracin genannt, welche zimmtsaures Cinnamyloxyd = $C^{18}H^9O,C^{18}H^7O^3$ ist und mit Aetzkali behandelt zimmtsaures Kali und Zimmtalkohol (Styron) liefert. Mit Wasser destillirt giebt der flüssige Styrax auch ein ölhaltiges Destillat, was mit dem Perubalsam nicht der Fall ist. Dieses Oel, Styrol genannt, hat die Zusammensetzung $C^{16}H^8$ und ist mit dem Cinnamol identisch, welches man durch Destillation von Zimmtsäurehydrat mit Aetzkalk erhält, nämlich $C^{18}H^8O^4 + 2CaO = 2CaOCO^2 + C^{16}H^8$.

Perubalsam.

Styrax.

Aber auch die reinen Harze sind selten homogene Körper, sondern mehrentheils Gemenge aus verschiedenen Harzen, welche entweder in der Zusammensetzung und den besonderen Eigenthümlichkeiten von einander abweichen, oder in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung zwar identisch, aber in den Eigenschaften (Auflöslichkeitsverhältnisse, Krystallisationsfähigkeit u. dgl.) verschieden, folglich isomer sind. Man pflegt gewöhnlich diese isomeren harzigen Gemengtheile natürlicher Harze durch Buchstaben des griechischen Alphabets zu unterscheiden, so spricht man von $\alpha$- und $\beta$-Harz des Copaivabalsams, von $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Harz des Copals u. s. w. Die reinen Harze, besonders die in häufigster Menge vorkommenden, sind meistens geschmack- und geruchlos und ohne auffallende Wirkung auf den Thierkörper. Wo dies nicht der Fall ist, rührt es gewöhnlich von einem Rückstand an ätherischem Oele oder anderweitigen Einmengungen her. Indess giebt es auch Harze, welche, ohne ätherisches Oel zu enthalten, durch einen besondern scharfen Geschmack oder eine drastische Wirksamkeit specifisch charakterisirt sind, wie z. B. das Euphorbiumharz, das Guttiharz, das Jalapen- und Scammoniumharz. Gewöhnlich sind die reinen Harze auch farblos oder wenig gelblich oder bräunlich, einige aber doch auch eigenthümlich gefärbt, so das Guajak- und Guttiharz, das sogenannte Drachenblut, die Harze der Rhabarberwurzel (Erythroretin und Phäoretin, d. h. Roth- und Braunharz), der harzige Farbstoff der Wurzel von *Anchusa tinctoria* u. a. Sie sind meistens amorph, einige aber auch krystallisirbar, so das saure Harz des Fichtenharzes, die Sylvinsäure.

Gemengtheile der natürlichen Harze.

Viele von Umbelliferen abstammende Harze liefern bei der trockenen Destillation einen durch seine schöne Krystallisation besonders ausgezeichneten Körper,

das Umbelliferon, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^4O^4$ oder $C^6H^4O^2$ entspricht. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, dagegen reichlich in siedendem löslich, auch von Weingeist und Aether wird es leicht gelöst. Die wässerige Lösung ist bei durchfallendem Lichte farblos, bei reflectirtem schön blau. Es schmilzt bei 240⁰ und sublimirt unzersetzt.

Zusammensetzung der Harze.

Die reinen Harze bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer ist, wie in den ätherischen Oelen, vorherrschend, und letzterer in geringster Menge vorhanden, so dass er lange nicht zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff ausreicht. Von den gemengten Harzen enthalten wohl einige auch Stickstoff und Schwefel (Asa foetida). Rücksichtlich der quantitativen Zusammensetzung sind bis jetzt verhältnissmässig nur wenige Harze untersucht, wo aber dies geschehen, hat man die Zusammensetzung häufig in sehr einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung des gleichzeitig vorkommenden ätherischen Oeles stehend gefunden. Dies ist besonders bei den Camphènen der Fall. Es ist zu den Elementen des Oels eine gewisse Quantität Sauerstoff getreten, und gleichzeitig ein Theil des Wasserstoffs in Wasser übergeführt und letzteres theilweise mit dem entstandenen sauren Harze als Hydratwasser verbunden geblieben, so mit den verschiedenen isomeren Harzen des Terpenthins, der Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure, deren Zusammensetzung der älteren Formel $HO, C^{40}H^{29}O^3$ entspricht, folglich $C^{40}H^{32} + 6O = HO, C^{40}H^{29}O^3 + 2HO$.

Chemisches Verhalten.

In Betreff des chemischen Verhaltens bieten die Harze ebenfalls manche Verschiedenheiten dar; einige sind entschieden sauer (die Harze des Terpenthins, des Copaivabalsams), röthen in weingeistiger Lösung Lackmuspapier, treiben aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und verbinden sich in bestimmten Verhältnissen mit den Basen entweder unmittelbar oder durch Wechselzersetzung zu Salzen, sogenannte Harzseifen (vgl. S. 254) bildend. Andere zeigen ein solches Verhalten nur in geringem Grade (die Harze des Gummilacks, welche sich in wässerigen Lösungen von kohlensauren Alkalien, Borax lösen, ohne die Säure auszutreiben, sogenannte Wasserfirnisse liefern, wovon man bosonders in der Hutmacherei Anwendung macht); noch andere verhalten sich vollkommen neutral, z. B. die Harze des Copals. Manche Harze sind gepaarte Verbindungen ganz eigenthümlicher Art und reihen sich den Glycosiden an, so das Jalapenharz, das Scammoniumharz, das Guajakharz.

Jalapenharz.

Das als Arzneimittel sehr wichtige Jalapenharz wird aus den Wurzelknollen von *Convolvulus Purga Wenderoth* gewonnen, indem man zu diesem Zwecke diese letzteren zunächst in Wasser einweicht, dann fein zerschneidet und nach oberflächlichem Austrocknen wiederholt mit höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme behandelt. Die vereinigten Tincturen werden absetzen gelassen, klar abgegossen, das letzte filtrirt und aus einem zweckmässigen Destillirapparate der Weingeist abdestillirt. Das rückständige weiche hydratische Harz wird mit destillirtem Wasser wiederholt ausgewaschen, bis dieses ungefärbt bleibt, dann im Wasserbade unter Umrühren vollständig ausgetrocknet. Die Ausbeute beträgt zwischen 9—12%. Das also gewonnene ächte Jalapenharz schmeckt nicht bitter (wesentlicher Unterschied von Aloë- und Coloquintenharz), ist in Terpenthinöl ganz unlöslich, in Weingeist sehr löslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur zum kleinsten Theile löslich. Es ist somit ein Gemenge aus zwei verschiedenen Harzen.

Der in Aether unlösliche Antheil beträgt $^9/_{10}$ und wohl darüber vom Ganzen, macht daher bei weitem den vorherrschenden Gemengtheil des ächten Jalapen-

harzes aus. Man hat es Jalapin*) genannt. Die quantitative Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{62}H^{50}O^{32}$ (C = 6 und O = 8). Bei der Behandlung mit alkalischen Laugen geht es unter Aneignung von 3HO in Jalapinsäure (Rhodeoretinsäure) = $C^{62}H^{53}O^{35}$ über, welche in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether löslich ist. Diese Lösungen reagiren sauer. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geht das Jalapin unter Theilnahme von 11 Aeq. Wasser in Jalapinol (Rhodeoretinol) = $C^{26}H^{25}O^{7}$ über, eine in Weingeist und Aether lösliche, neutrale, fettartige, krystallisirbare Substanz, und 3 Aequivalente Glycose ($C^{36}H^{36}O^{36}$). Wird das neutrale Jalapinol nachträglich mit alkalischen Lösungen behandelt, so giebt es Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser ab, wird sauer und geht in die in Aether und Weingeist ebenfalls lösliche Jalapinolsäure (Rhodeoretinolsäure) = $C^{26}H^{24}O^{6}$ über. Jalapin.

Der in Aether und Chloroform, weniger in Schwefelkohlenstoff, lösliche Antheil des Jalapenharzes, welcher nur den kleinsten Theil des ächten Jalapenharzes ausmacht, bildet den bei weitem vorherrschenden Gemengtheil des Harzes der Wurzeln von *Convolvulus Orizabensis* (sogenannte *Stipites Jalapae*). Man hat denselben Convolvulin*) und auch Scammonin (weil er ebenfalls den in Weingeist und Aether löslichen Antheil des von *Convolvulus Scammonia* abstammenden Scammoniums bildet) genannt. Das Convolvulin oder Scammonin ist mit dem Jalapin homolog, enthält auf dieselbe Menge Sauerstoff je 6 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff mehr, $C^{68}H^{56}O^{32}$, und liefert unter denselben Verhältnissen Scammoninsäure $C^{68}H^{59}O^{35}$, Scammoninol $C^{32}H^{31}O^{7}$ und Scammoninolsäure $C^{32}H^{30}O^{6}$. Scammoninol und Scammoninolsäure mit Salpetersäure behandelt liefern Ipomsäure = $C^{20}H^{18}O^{8}$ (mit Brenzölsäure isomer). Scammonin und Scammoninsäure liefern ausserdem Kleesäure. Ebenso verhalten sich Jalapinol und Jalapinolsäure, Jalapin und Jalapinsäure. Convolvulin.

*) Die Namen Jalapin und Convolvulin werden übrigens von vielen Schriftstellern im umgekehrten Sinne gebraucht, und Convolvulin für Jalapin und umgekehrt gesetzt, was jedenfalls nicht zu rechtfertigen. — Aus dem im vorhergehenden erläuterten Verhalten des Jalapins und Couvolvulins Reagentien gegenüber folgert übrigens, dass beide nicht zu den eigentlichen Harzen zu rechnen sind, womit sie nur die Unlöslichkeit in Wasser und die Löslichkeit in Weingeist gemein haben, sondern den Glycosiden angehören.

§ 135. An die Harze schliessen sich die Kautschuckkörper an, indem sie mit diesen ein ähnliches Vorkommen, ähnliche Lösungsmittel, dieselbe Nichtflüchtigkeit und dasselbe Verhalten beim Erhitzen haben, doch aber in anderer Beziehung manche Eigenthümlichkeiten darbieten. Sie finden sich in den Michsäften gewisser Pflanzen, namentlich der Euphorbiaceen, Urticeen, Apocineen, unter der Form von Kügelchen emulsionsartig aufgeschwemmt. Im vollkommen reinen Zustande sind sie farblos, fest und entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen ausserordentlich elastisch. Einmal zusammengeballt und fest geworden, lassen sie sich nicht mehr in Wasser fein zertheilen. Sie sind amorph, neutral, geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, darin und in Weingeist unlöslich, durch ätzende saure und alkalische Gase wenig angreifbar, besonders reichlich löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und flüchtigen Brandölen (daher auch die Anwendung dieser Flüssigkeiten zu deren Herstellung in reinem Zustande); sie enthalten bei vollkommener Reinheit als Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff in den Gewichtsverhältnissen von nahehin 48 : 7, schmelzen bei 120—125° und bilden dann eine schmierige, äusserst zähe Masse, die nur nach längerer Zeit wieder fest wird. In höherer Wärme erleiden sie eine weitergehende Veränderung, fangen bei Annäherung eines brennenden Körpers leicht Feuer und brennen dann mit gelber stark russender Flamme fort. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie sehr viel flüchtiges Brandöl, welches ein Gemenge aus Kautschuck.

mehreren durch fractionirte Destillation theilweise von einander trennbaren besonderen Oelen ist, welche die Namen Kautschen (siedet bei + 140°), Kautschin (siedet bei 171°), Heveen (siedet bei 315°) u. s. w. erhalten haben.

Vulcanisirter Kautschuck

Am bekanntesten unter den Kautschuckkörpern rücksichtlich der Häufigkeit des Vorkommens und der mannigfaltigen technischen Anwendung sind der gemeine Kautschuck, gewöhnlich *Gummi elasticum* (richtiger *Resina elastica*) genannt, und die Gutta Percha. Ersteres wird besonders von *Siphonia elastica* (in Südamerika) und *Urostigma elasticum* (Ostindien), letztere von *Isonandra Gutta* (in Malakka, Borneo) und *Sapota Muelleri* (Surinam) geliefert. Durch innige Vermischung mit Schwefel erhalten sie manche nützliche Modificationen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten, und heissen dann vulcanisirt. Sie haben in diesem Zustande die Eigenschaft, auch in der Kälte biegsam und elastisch zu bleiben und fernerhin nicht mehr durch flüchtige Oele angegriffen zu werden, während sie ätzenden sauren und alkalischen Gasen denselben Widerstand leisten wie zuvor. — Der vulcanisirte Kautschuck gehört überhaupt zur Zeit zu den werthvollsten Hilfsmitteln der chemischen Praxis. Durch Anwendung der daraus gefertigten Röhren, tubulirten Stöpsel, Kappen u. s. w. hat die Zusammensetzung und Handhabung auch der complicirtesten Apparate eine ausserordentliche Erleichterung und Sicherheit erlangt.

Viscin.

Dem Kautschuck in manchen Beziehungen verwandt, durch einen bedeutenden Sauerstoffgehalt aber zunächst wesentlich davon unterschieden, ist das Viscin, welches besonders in reichlicher Menge in den Beeren der Mistel (*Viscum album*) enthalten ist und zur Bereitung des Vogelleims dient.

## 6. Die Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Aethere und diesen verwandten Körper.

Was man unter Alkohol versteht.

§ 136. Der Name Alkohol, aus dem Arabischen abstammend, bedeutet das Schärfste, Feinste, Reinste einer Sache, und wird auch gegenwärtig in der Pharmacie zuweilen noch in gleicher Bedeutung gebraucht, wie z. B. *Alkohol Martis*, feinstes Eisenpulver, *Alkohol Aceti*, reinste oder stärkste Essigsäure. Im engeren Sinne jedoch bezeichnet man damit den eigentlichen brennbaren geistigen Bestandtheil der gegohrenen Flüssigkeiten, also in erster Linie den sogenannten Weingeist (*Alkohol Vini*), und in einem weitern allgemeinen Sinne die diesem in der rationellen Zusammensetzung und dem allgemeinen chemischen Verhalten ähnlichen organischen Körper. Die Alkohole kommen natürlich nicht fertig gebildet vor, sondern treten nur als Entmischungsproducte anderer organischer Körper ausserhalb des Organismus auf. Es sind neutrale, ausschliesslich kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoffgehalt weit mehr beträgt als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Sauerstoff erforderlich. Sie zeigen gewissen chemischen Agentien gegenüber übereinstimmende Verhältnisse und liefern dabei auch ähnliche abgeleitete Producte, nämlich:

Allgemeines Verhalten der Alkohole.

a. Sie gehen unter dem Einflusse oxydirender Agentien durch Wasserstoffabgabe in Aldehyde über.

b. Sie gehen unter dem weiter fortgesetzten Einflusse derselben Agentien durch Wasserstoffabgabe und Aufnahme von Sauerstoff in Säuren über.

c. Sie gehen unter dem Einflusse von die Bildung von Wasser hervorrufenden Agentien durch Abgabe der Hälfte des in einem Molecül derselben enthaltenen Sauerstoffs in der Form von Wasser auf Kosten des eigenen Wasserstoffs in sogenannte Aethere über.

d. Sie gehen durch Abgabe allen Sauerstoffs in der Form von Wasser auf Kosten des eigenen Wasserstoffs in sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe (Alkoholène genannt) über.

e. Sie gehen durch Substitution eines Theils ihrer Wasserelemente durch Säuren in salzähnliche Verbindungen (Halide), sogenannte neutrale säurehaltige Aethere, über, aus deren weiterer Vereinigung mit Säurehydraten die sauren Aethere oder sogenannten Aethersäuren hervorgehen.

Aus allen diesen unter a, b, c, d und e erwähnten Umsetzungsproducten kann in geeigneter Weise der ursprüngliche Alkohol regenerirt werden.

Verschiedene Gruppen von Alkoholen.

Man unterscheidet in Betreff des Sauerstoffgehalts und der dadurch bedingten quantitativen chemischen Wirksamkeit zunächst drei Gruppen von Alkoholen, nämlich:

A. Alkohole, deren Molecül 2 Atome Sauerstoff (O = 8) einschliesst und welche auch als 1atomige oder 1säurige Alkohole bezeichnet werden, weil in ihnen 1 Molecül Wasserelemente durch 1 Molecül Säure vertretbar ist, z. B. der gemeine, Wein- oder Aethylalkohol = $C^4H^6O^2$.

B. Alkohole, welche in 1 Molecül 4 Atome Sauerstoff enthalten, und in denen 2 Molecüle Wasserelemente durch 2 Molecüle einer 1basischen Säure vertretbar sind. Sie werden 2atomige oder 2säurige Alkohole oder auch Glycole genannt, z. B. Aethylènalkohol oder Aethylènglycol = $C^4H^6O^4$ (§ 146).

C. Alkohole mit 6 Atomen Sauerstoff und 3 Molecülen vertretbaren Wasserelementen, daher 3atomige oder 3säurige Alkohole, z. B. Glycerylalkohol oder Glycerin = $C^6H^8O^6$ (§ 127).

---

Am zahlreichsten und in den verschiedensten Beziehungen am ausführlichsten erforscht sind die Alkohole der ersten Gruppe, von der mehrere homologe Reihen unterschieden werden, nämlich:

Alkohole der Methylreihe.

a. Die Alkohole der Methylreihe, deren quantitative Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^n + {}^2O^2$ (C = 6 und O = 8), oder $C^nH^n \times {}^2 + {}^2O$ (C = 12 und O = 16) entspricht. Das niederste Glied ist der Methylalkohol = $C^2H^4O^2$ oder $CH^4O$ = 32, von dem auch der Gattungsname hergenommen ist. Sein Siedepunkt ist = 60° C. In den höheren Gliedern nehmen bei gleichbleibendem Sauerstoffgehalte Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Atome zu und der Siedepunkt steigt um nahehin 18°. Alle sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Die unteren Glieder sind mit Wasser mischbare Flüssigkeiten; die höhern sind ölige Flüssigkeiten (mehrentheils Gemengtheile des bei der Branntweingährung gleichzeitig mit dem Aethylalkohol auftretenden sogenannten rohen Fuselöls*), welche mit Wasser nicht mehr in allen Verhältnissen mischbar sind; die höchsten

Methylalkohole.

Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und im Wasser ganz unlöslich. Kalium oder Natrium und Säuren gegenüber verhalten sie sich wie Oxydhydrate ($= C^nH^n + {}^1O, HO$) und werden dem entsprechend zuweilen auch benannt. Die Alkalimetalle veranlassen nämlich in Berührung damit das Freiwerden von 1 Atom Wasserstoff, und werden zu Oxyd, welches mit dem Rest verbunden bleibt. Die Säuren erzeugen damit theils direct, theils indirect unter Austritt von 1 Molecül Wasser neutrale Verbindungen. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie unter gleichzeitiger Bildung von gewässerterer Schwefelsäure in Aetherschwefelsäuren oder saure schwefelsaure Aethersalze übergeführt (§ 141). Mit schmelzendem Kalihydrat in Wechselwirkung gehen sie unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff, wovon 1 dem Hydratwasser des Alkali's, 3 dem Alkohol selbst entstammen, in Säuren über. Dieselben Säuren werden auch unmittelbar aus diesen Alkoholen durch Einwirkung oxydirender Agentien erzeugt, und bilden die homologe Reihe der Alkoholsäuren der Methylalkoholgruppe, deren niederstes Glied die Ameisensäure oder Formylsäure $= C^2H^2O^4$ oder $HO,C^2HO^3$ ist, und welche daher auch als Säuren der Ameisensäurereihe bezeichnet werden (vgl. § 147 D. a.).

*) Man bezeichnet diese Alkohole daher auch speciell als Gährungsalkohole, so Gährungspropylalkohol, Gährungsbutylalkohol, Gährungsamylalkohol u. s. w., zum Unterschied von einer andern Gruppe von Alkoholen, welche mit denselben in Bezug auf qualitative und quantitative elementare Zusammensetzung isomer, auch in vielen allgemeinen chemischen Verhältnissen übereinstimmen, in andern aber wesentlich abweichen, so in Betreff des Ursprungs, des Siedpuncts, des spec. Gewichts, des Verhaltens zu chemischen Agentien. Diese letzteren werden gewöhnlich als secundäre Alkohole, auch Isoalkohole bezeichnet, z. B. Isopropyl-, Isobutyl-Isoamylalkohol u. s. w. So unterscheidet sich z. B. der Isopropylalkohol, ein Product der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aceton ($C^6H^6O^2 + 2H = C^6H^8O^2$), vom normalen Propylalkohol durch ein geringeres spec. Gew., niedrigern Siedpunct, Mischbarkeit mit Wasser in allen Verhältnissen und das Verhalten zu oxydirenden Agentien, welche wohl das ursprüngliche Aceton regeneriren, aber keine Propionsäure erzeugen, u. s. w. (vgl. Kolbe in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 113, S. 305 u. ff.).

Benzylalkohole.

b. Die Alkohole der Benzylreihe, deren quantitative Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $C^nH^{n-6}O^2$ darstellbar ist, hat als Typus den Benzylalkohol $C^{14}H^8O^2$, dessen Siedepunkt $= 206^0$ C.; in den höhern Gliedern nehmen bei gleichbleibendem Sauerstoffgehalt Kohlenstoff und Wasserstoff ebenfalls um je 2 Atome, der Siedepunkt um nahe $12^0$ C. zu. Es sind ohne Ausnahme ölige, mit Wasser nicht mischbare, darin untersinkende Flüssigkeiten. Sie liefern durch Oxydation die Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe, als deren Typus die Benzoësäure gilt (vgl. § 147 D. c.).

Cinnamylalkohole.

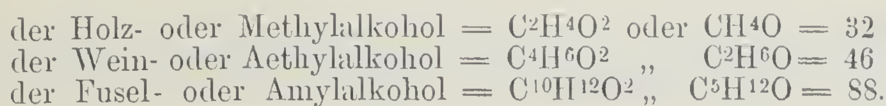
c. Die Alkohole der Cinnamylreihe $= C^nH^{n-8}O^2$, deren bekanntestes Glied der Zimmt- oder Cinnamylalkohol $= C^{18}H^{10}O^2$ ist. Davon abgeleitete Producte sind das Zimmtöl (§ 165), die Zimmtsäure (§ 165) und das Styraxöl (S. 255).

Allylalkohole.

d. Die Alkohole der Allylreihe $= C^nH^nO^2$, deren Typus der Allylalkohol $= C^6H^6O^2$ ist. Von diesem letztern abgeleitete Körper sind das Acrolein (S. 231), die Acrylsäure (§ 147 D. b.), das ätherische Knoblauchöl und ätherische Senföl (S. 241).

(Auch hier und im Nachfolgenden sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente zum Grunde gelegt.)

Von diesen verschiedenen Arten von einsäurigen Alkoholen sind nur einige wenige aus der Gruppe der Methylalkoholreihe unmittelbar pharmaceutisch wichtig, nämlich:


der Holz- oder Methylalkohol = $C^2H^4O^2$ oder $CH^4O$ = 32
der Wein- oder Aethylalkohol = $C^4H^6O^2$ „ $C^2H^6O$ = 46
der Fusel- oder Amylalkohol = $C^{10}H^{12}O^2$ „ $C^5H^{12}O$ = 88.

Die ersteren Namen sind von dem Namen des Rohproducts abgeleitet, woraus sie mehrentheils gewonnen werden, die letzteren von dem Namen des organischen Redicals, welchen man als darin präformirt voraussetzt.

Holzalkohol.

Dessen Reindarstellung

§ 137. Der **Holz- oder Methylalkohol** tritt vorzugsweise als Entmischungsproduct des Holzes auf bei dem Processe der trockenen Destillation. Er ist in der dabei gewonnenen mit Wasser mischbaren sauren Flüssigkeit, dem sogenannten Holzessig, enthalten und zwar mit vielen andern empyreumatischen Nebenproducten gemengt. Dieses rohe Destillat wird zunächst über gebranntem Kalk rectificirt, wodurch die Säure und mehrere empyreumatische ölige Producte davon getrennt werden; das Rectificat, welches nun durch Ammoniak alkalisch reagirt, wird mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf von Neuem zuerst für sich allein, dann abermals über Aetzkalk destillirt und dieses letztere Destillat (**roher Holzgeist**) mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt. Nach einigen Tagen wird diese Lösung aus dem Wasserbade vollständig abdestillirt, und der Rückstand, im Wesentlichen eine Verbindung von Methylalkohol mit Chlorcalcium, welche bei einer Temperatur unterhalb dem Siedepunkte des Wassers nicht zersetzt wird, nun mit Wasser gemengt und weiter destillirt. Das nun aus wasserhaltigem Methylalkohol bestehende Destillat wird Behufs vollständiger Entwässerung noch zweimal über gebranntem Kalk rectificirt. — Eine andere Methode, chemischreinen Methylalkohol darzustellen, ist von **Wöhler** angegeben und besteht in Folgendem: Man vermischt rohen Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und destillirt das braune Gemisch nach 24 Stunden über zwei Gewichtstheile sauren oxalsauren Kalis (Sauerkleesalz). Es geht zuerst eine flüchtige brennbare Flüssigkeit über und dann kommt in dem Halse der Retorte erstarrendes oxalsaures Methyloxyd (Methyl-Oxaläther) vor. Man wechselt nun die Vorlage und setzt die Destillation fort, so lange noch von diesem Aether übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Retortenhalse abfliessen lässt, nach dem Wiedererstarren zwischen Fliesspapier auspresst und darauf durch längeres Schmelzen bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Wassers von der geringen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Durch Destillation mit Wasser wird nun diese Verbindung zersetzt in Oxalsäure, welche zurückbleibt, und Methylalkohol, welcher mit Wasser überdestillirt und durch Rectification über Aetzkalk entwässert werden kann. — Noch eine andere Methode ist von **Carius** angegeben und beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher benzoësaures Methyloxyd sich erzeugen lässt, dessen Unlöslichkeit in Wasser und leichter Zersetzbarkeit durch eine wässerige Lösung von Aetznatron. Man bereitet sich daher zunächst benzoësaures Methyloxyd durch Auflösen von Benzoësäure in überschüssigem rohen Holzgeiste, Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoffgas, 2—3stündige Digestion im Wasserbade, Destillation und Waschen der über 100° C. überdestillirten Flüssigkeit mit kaltem Wasser. Den also gewonnenen Aether zerlegt man nun, indem man ihn in einem langhalsigen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohre mit einer Lösung von wenig überschüssigem Aetznatron in 3—4 Theilen Wasser 2—3 Stunden im Wasserbade digerirt, dann den Alkohol abdestillirt und über Aetzkalk rectificirt. — Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* (Canadischer Thee), welches im Handel auch den Namen Wintergreen-Oel führt, wird im Wesentlichen von einer dem vorerwähnten benzoësauren Methyloxyd ähnlichen Verbindung, nämlich von salicylsaurem Methyloxyd = $C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$, ausgemacht und kann daher in gleicher Weise zur Darstellung von reinem Methylalkohol und nebenbei auch von Salicylsäure (S. 250) benutzt werden. — Methylalkohol entsteht ausserdem noch in manichfach anderer Weise, so aus Methylamin (vgl. § 184) und aus Methylhydrür oder Sumpfgas nach vorgängiger Ueberführung in Methylchlorür (vgl. § 145. 10).

und Eigenschaften.

Der reine Methylalkohol ist eine sehr dünnflüssige, farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse ohne Trübung mischbare neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke, einem spec. Gewicht = 0,798 bei + 20° und = 0,818 bei 0°, siedet bei + 60° C., ist ein Auflösungsmittel für ätherische Oele, Harze und viele andere Stoffe, brennt, angezündet, mit wenig leuchtender Flamme. — Der rohe Holzgeist kann anstatt des Weingeistes als Brennmaterial dienen und wird auch bereits zu solchem Zwecke benutzt, besonders in England, wo der Weingeist in Folge der hohen Besteuerung einen hohen Preis hat. Nur zu geistigen Getränken und Tincturen kann er statt Weingeistes nicht verwandt werden, da er einen von dem des letzteren sehr verschiedenen unangenehmen Geschmack besitzt. Doch sind in England bereits Verfälschungen des Weingeistes mit Holzgeist vorgekommen. Nach Ure kann dieses am leichtesten mittelst pulverigen Aetzkalis erkannt werden. Der Holzgeist wird nämlich durch Aetzkali sogleich gebräunt, während dieselbe Menge Kali den Weingeist erst nach mehreren Stunden färbt. Wenn der Weingeist auch nur 2 % Holzgeist enthält, so nimmt er schon nach 10 Minuten eine gelbliche und nach einer halben Stunde schon eine braune Färbung an. Der Weingeist muss jedoch frisch destillirt und nicht in Holzgefässen aufbewahrt gewesen sein.

Gewinnung des Weinalkohols.

§ 138. Der Wein- oder Aethylalkohol ist ein Entmischungsproduct zuckeriger Flüssigkeit bei dem Processe der sogenannten weinigen Gährung, wobei 1 Molecül Glycose = $C^{12}H^{12}O^{12}$ wesentlich in 4 Molecüle Kohlensäure = $4CO^2$ und 2 Molecüle Weinalkohol = $2C^4H^6O^2$ zerfällt (vgl. S. 198). Diese Erzeugung von Weinalkohol ist die wesentlichste Grundlage mehrerer sehr wichtiger Industriezweige, als der Wein-, Bier- und Branntweinfabrication. Aus allen diesen weinalkoholhaltigen Flüssigkeiten wird der Weinalkohol mittelst fractionirter Destillation, zuletzt mit Anwendung entwässernder Mittel (Aetzkalk, Chlorcalcium, entwässerter Kupfervitriol) abgeschieden. Der Weinalkohol enthält im reinsten Zustande in 100 Theilen 52,67 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff und 34,43 Sauerstoff, was in Atomen ausgedrückt die einfachste Formel $C^2H^3O$ giebt. Diese entspricht wohl den chemischen Verhältnissen des Methyloxyds, aber in keiner Wesse denen des Aethylalkohols, sondern muss zu diesem Zwecke verdoppelt werden. Methyläther und Aethylalkohol sind daher zwar isomer (polymer), aber physikalisch und chemisch durchaus verschieden. Der Methyläther ist noch tief unter 0° ein Gas, welches von Wasser nur in beschränkter Menge absorbirt wird*); der Aethylalkohol ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem durchdringenden Geruche, brennendem Geschmacke, ist sehr leicht entzündlich, besitzt ein specifisches Gewicht = 0,794 bei + 15° C. und = 0,81 bei 0°, siedet bei + 78° C., wird erst bei — 95° fest oder vielmehr sehr dickflüssig, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wobei Verdichtung und in Folge dessen Wärmeentwickelung stattfindet. Die stärkste Verdichtung zeigt sich beim Vermischen von 55 Vol. reinem Weingeiste mit 45 Vol. Wasser. Anstatt 100 Vol. erhält man nach geschehener Abkühlung nur 96,2 Vol., und es hat somit eine Verdichtung um 3,8% stattgefunden. Umgekehrt findet beim Vermischen von verdünntem Weingeist von 0,966 specifischem Gewicht (welcher somit sehr nahe 76% Wasser enthält) mit mehr Wasser bei jedem Wasserzusatze eine Ausdehnung statt, und es liefern 100 Vol. solchen Weingeistes mit 50 Vol. Wasser 153 Vol. Mischung. Der Weingeist löst viele luftförmige**), flüssige und feste Stoffe, welche in Wasser entweder ganz unlöslich oder verhältnissmässig nur wenig löslich sind, und gehört überhaupt zu den angewandtesten Lösungs- und Trennungsmitteln. Auch geht derselbe mit manchen Körpern krystallisirbare Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, so mit Chlorcalcium, salpetersaurer Magnesia; solche Verbindungen werden Alkoholate genannt. Natrium allmälig in reinen Weingeist eingetragen, veranlasst

*) Ueber dessen Gewinnung und Vorräthighaltung vgl. Böttger's polytechn. Notizbl. 1874. S. 327.

**) Nach Döbereiner nimmt absoluter Weingeist in Berührung mit der Luft 11 Volumprocente einer Luft auf, welche dem Volum nach 1/3 Sauerstoffgas und 2/3 Stickgas enthält. Beim Vermischen mit gleich viel Wasser entweicht fast 2/3 von dieser Luft, daher auch das Perlen und Schäumen beim Vermischen von Weingeist mit Wasser, was natürlich um so stärker sich zeigt, je stärker, d. h. um je weniger verdünnt, der Weingeist ist.

unter Entwickelung von Wasserstoffgas die Bildung von Aethyloxydnatron (Natrumaethylat), nämlich Na + $C^4H^6O^2$ = H + NaO,$C^4H^5O$, ähnlich wirkt Kalium; es verhält sich somit der Aethylalkohol dem Natrium und Kalium gegenüber wie Aethyloxydhydrat = HO,$C^4H^5O$.

Officinelle Arten.

In der chemischen und in der pharmaceutischen Praxis werden bezüglich des geringern oder grössern Wassergehaltes verschiedene Sorten von Weingeist unterschieden, nämlich:

*Spiritus Vini absolutus*, sogenannter absoluter oder wasserfreier Weingeist. Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Präparat besitzt selten ein specifisches Gewicht unter 0,80 bei + 15° C. und enthält daher immer noch zwischen 2 und 2½ Gewichtsprocente Wasser. Man erhält solchen Weingeist leicht, indem man 1 Theil staubig trockenes Chlorcalcium in 4 Theilen Weingeist von 0,810 specifischem Gewicht löst und hiervon im Wasserbade ¾ abdestillirt, wobei es aber jedenfalls zweckmässig ist, den zuerst übergehenden zehnten Theil für sich aufzufangen, da dieser durch Condensation der im Kühlapparate enthaltenen feuchten Luft und wohl auch Feuchtigkeit eine nicht unerhebliche Verdünnung erfahren haben kann. Um den im Destillirapparate beim Chlorcalcium zurückgebliebenen Antheil des Weingeistes nicht zu verlieren, fügt man, nachdem die Vorlage gewechselt worden, etwas Wasser zu und destillirt weiter. Die schliesslich verbliebene wässerige Chlorcalciumlösung wird in einem eisernen Kessel von Neuem vollständig eingetrocknet und der Rückstand zu gleichem Zwecke in einem mit paraffingetränktem Korke luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Auch Aetzkalk kann zur Entwässerung des Weingeistes benutzt werden, wie zuerst von E. Mitscherlich angegeben und wozu neuerdings bei Operation in kleinem Maassstabe von Smith ein zweckmässiges Verfahren mitgetheilt worden ist (vgl. Pharmac. Centralhalle 1875. S. 241). — Bedarf man zu irgend einem Zwecke eines vollkommen wasserfreien Weingeistes, so kann man solchen auch *ex tempore* und ohne alle Destillation auf die Art darstellen, dass man zu in einer starken und wohl verschliessbaren Flasche befindlichen 8 Theilen absoluten Weingeistes des Handels allmälig unter zeitweiligem Umschütteln 1—2 Gewichtstheile vollkommen entwässerten Kupfervitriols zufügt, das Gefäss dann fest verschliesst, noch einige Male während eines Tages wohl umschüttelt und den Inhalt sich dann klären lässt. Die klare Flüssigkeit enthält nicht die geringste Spur von Kupfersalz gelöst, und lässt beim Hinzufügen einer neuen Portion von völlig weissem entwässerten Kupfervitriol diesen ungefärbt.

Alkoholisirter Weingeist.

*Spiritus Vini alcoholisatus*, alkoholisirter Weingeist, welcher bei einem specifischen Gewicht = 0,810—0,813 bei + 17½° C. 94 oder 93 Volumprocente Weingeist enthält, und am zweckmässigsten durch Rectification von höchst rectificirtem Weingeiste über ¼ seines Gewichts staubig trockenen Chlorcalciums gewonnen wird.

Höchst-rectificirter Weingeist.

*Spiritus Vini rectificatissimus*, höchst rectificirter Weingeist, enthält bei einem specifischen Gewicht = 0,830—0,834 bei + 15° 91—90 Volumprocente oder 87—85½ Gewichtsprocente Weingeist und wird gewonnen, indem man in einem passenden Gefässe (Flasche, Kolben oder Schwefelsäureballon, je nach der Menge) gewöhnlichen käuflichen Weingeist von 80 Volumprocenten nach Tralles (specifisches Gewicht = 0,862) mit etwa $^1/_{15}$—$^1/_{12}$ frisch ausgeglühter und grobgepulverter Holzkohle, wovon das feine Pulver abgesiebt, 10—12 Stunden hindurch digerirt, dann durch ein Perforat in dem S. 67 beschriebenen Cylinder abgiesst und aus dem Wasserbade rectificirt. Sobald etwa ⅔ vom Ganzen abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und sammelt das ferner Uebergehende für sich auf, um es bei einer nächsten Rectification zu verwenden. Die Kohle, welche zur Reinigung gedient, wird nachträglich ebenfalls in den Cylinder gegeben und nach Zufügung von etwas Wasser der Destillation unterworfen, wodurch der darin zurückgebliebene Weingeist wieder gewonnen wird, aber allerdings etwas fuselhaltig. — Diese so eben beschriebene Behandlung des Weingeistes mit Kohle hat die Entfernung des Fuselöls zum Zweck, welches nicht selten den Weingeist des Handels verunreinigt. Gegenwärtig liefern aber die meisten Weingeistfabriken

bereits so reinen Weingeist in den Handel, dass man selten in den Fall kommen dürfte, solche Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien selbst vorzunehmen.*)

*Spiritus Vini rectificatus.* Zu höchst rectificirtem Weingeiste wird so viel destillirtes Wasser zugefügt, als nothwendig ist, um das specifische Gewicht auf 0,890—0,894 bei 15° C. zu bringen, was aber erst nach längerem stehen der Mischung mit Sicherheit erkannt werden kann (Stolba). Der Weingeistgehalt beträgt dann 70—68 Volumprocente oder 62—60½ Gewichtsprocente.

*) Zur Erkennung von Fuselöl im Weingeist verfährt man am zweckmässigsten folgendermaassen: man giebt in einen graduirten, etwa 50 K.-C. fassenden schmalen Glascylinder 10 K.-C. reinen Aether, darauf 5 K.-C. von dem fraglichen Weingeiste, schüttelt, setzt 20 K.-C. reines Wasser hinzu, verschliesst die Röhre durch Aufdrücken des Daumens, kehrt sie einige Male um, und giesst dann das Ganze in einen kleinen glockenförmigen Scheidetrichter mit langem Rohre, eingeschliffenem Stöpsel und Hahn. Nachdem der Aether sich abgeschieden, lässt man zunächst die untere wässerige Flüssigkeit, darauf den Aether abfliessen und zwar letztern in ein flaches Porcellanschälchen. Der Aether verdunstet rasch und es bleibt eine wässerige oder schwach geistige Flüssigkeit zurück, welche, wenn Fuselöl vorhanden war, den Geruch des Fuselöls zeigt, gegenfalls aber völlig geruchlos ist (J. Otto). Nicht selten ist der Weingeist des Handels auch in nicht ganz unerheblichem Maasse aldehydhaltig, was theils durch den Geruch, theils auch durch die rasche Bräunung, welche solcher Weingeist nach Zusatz von etwas Aetzkali erfährt, erkannt werden kann.

---

Roher Weingeist.

Der gewöhnliche käufliche Weingeist (*Spiritus Vini crudus*) ist mehr oder weniger wasserhaltig; man pflegt ihn dann schlechtweg Spiritus zu nennen. Da nun der Werth des Spiritus in geradem Verhältnisse zu dem Weingeistgehalte desselben steht, so ist es für den Käufer wie für den Verkäufer von Wichtigkeit, diesen Weingeistgehalt schnell bestimmen zu können, was gewöhnlich nach Volumprocenten geschieht, d. h. indem man angiebt, wie viele Maasse wirklichen Weingeistes in 100 Maassen des betreffenden Spiritus enthalten sind. Zu solcher Kenntniss gelangt man aber am schnellsten durch Ermittelung des specifischen Gewichts solcher Mischungen, denn je niedriger das specifische Gewicht, desto reicher ist der Spiritus an Weingeist. Die Ermittelung des specifischen Gewichts geschieht mit Hülfe des Aräometers; den daraus zu folgernden Weingeistgehalt erkennt man aus nachstehender, von Tralles zu diesem Zwecke construirten Tabelle, welche die von diesem Physiker durch genaue Versuche ermittelten specifischen Gewichte von Mischungen aus reinem Weingeist und Wasser in dem Verhältnisse von 99, 98, 97 .... 1 Volum Weingeist auf so viel Wasser angiebt, dass die Mischungen denselben Raum erfüllen, den Anfangs 100 Volume des reinen Weingeistes bei einer und derselben Temperatur (12½° R. oder 15⅝° C.) einnahmen.

Einfluss der Temperatur auf das spec. Gewicht des Weingeistes.

Das specifische Gewicht des Weingeistes erleidet durch Temperatur-Zu- und Abnahme noch grössere Schwankungen, als das des Wassers. Die aus der nachstehenden Tabelle gezogenen Folgerungen sind daher nur dann richtig, wenn die Ermittelung des specifischen Gewichts bei der bestimmten Temperatur, welche der Tabelle zum Grunde liegt, stattgefunden hat. Ein Weingeist von 0,849 spec. Gewicht bei 15⅝° z. B., der danach 85 Volumprocente Weingeist enthält, würde bei + 5° gemessen, ein grösseres specifisches Gewicht, nämlich 0,860 zeigen, und man würde daher aus dem gefundenen Gewichte, wenn man ohne Berücksichtigung der Temperatur die Tabelle benutzte, den wahren Weingeistgehalt zu gering, nämlich nur zu 81 %, finden. Umgekehrt besitzt ein Weingeist, welcher wärmer ist als + 15⅝°, ein geringeres specifisches Gewicht als bei dieser Normaltemperatur und enthält deshalb weniger Weingeist, als die Tabelle für das gefundene Gewicht angiebt. Man hat daher Tabellen entworfen, welche den aus dem beobachteten specifischen Gewichte mit Hülfe jener Tabelle von Tralles abgeleiteten Weingeistgehalt eines Spiritus auf den wahren Gehalt reduciren, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichts innerhalb der Temperaturgrenzen von 0—30° ausgeführt ist. Statt solcher langer Reductionstabellen kann man jedoch folgende einfache Regel in Anwendung bringen: Die Anzahl der Temperaturgrade, um welche bei der Prüfung der Spiritus wärmer oder kälter ist als 15⅝° C., wird

Wie bei der Berechnung zuverfahren.

mit $^4/_{10}$ multiplicirt und das Product den gefundenen Alkoholprocenten hinzuaddirt, wenn der Spiritus kälter war als + $15^5/_8{}^0$, dagegen von den gefundenen Alkoholprocenten abgezogen, wenn er wärmer war (Stolba).

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen spec. Gewichten enthalten sind. Temperatur: $15^5/_8{}^0$ C.

Verhältniss des Alkoholgehalts zum spec. Gewicht.

| 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. | 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. | 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,9991 | 34 | 0,9596 | 68 | 0,8941 |
| 1 | 0,9976 | 35 | 0,9583 | 69 | 0,8917 |
| 2 | 0,9961 | 36 | 0,9570 | 70 | 0,8892 |
| 3 | 0,9947 | 37 | 0,9556 | 71 | 0,8867 |
| 4 | 0,9933 | 38 | 0,9541 | 72 | 0,8842 |
| 5 | 0,9919 | 39 | 0,9526 | 73 | 0,8817 |
| 6 | 0,9906 | 40 | 0,9510 | 74 | 0,8791 |
| 7 | 0,9893 | 41 | 0,9494 | 75 | 0,8765 |
| 8 | 0,9881 | 42 | 0,9478 | 76 | 0,8739 |
| 9 | 0,9869 | 43 | 0,9461 | 77 | 0,8712 |
| 10 | 0,9857 | 44 | 0,9444 | 78 | 0,8685 |
| 11 | 0,9845 | 45 | 0,9427 | 79 | 0,8658 |
| 12 | 0,9834 | 46 | 0,9409 | 80 | 0,8631 |
| 13 | 0,9823 | 47 | 0,9391 | 81 | 0,8603 |
| 14 | 0,9812 | 48 | 0,9373 | 82 | 0,8575 |
| 15 | 0,9802 | 49 | 0,9354 | 83 | 0,8547 |
| 16 | 0,9791 | 50 | 0,9335 | 84 | 0,8518 |
| 17 | 0,9781 | 51 | 0,9315 | 85 | 0,8488 |
| 18 | 0,9771 | 52 | 0,9295 | 86 | 0,8458 |
| 19 | 0,9761 | 53 | 0,9275 | 87 | 0,8428 |
| 20 | 0,9751 | 54 | 0,9254 | 88 | 0,8397 |
| 21 | 0,9741 | 55 | 0,9234 | 89 | 0,8365 |
| 22 | 0,9731 | 56 | 0,9213 | 90 | 0,8332 |
| 23 | 0,9720 | 57 | 0,9192 | 91 | 0,8299 |
| 24 | 0,9710 | 58 | 0,9170 | 92 | 0,8265 |
| 25 | 0,9700 | 59 | 0,9148 | 93 | 0,8230 |
| 26 | 0,9689 | 60 | 0,9126 | 94 | 0,8194 |
| 27 | 0,9679 | 61 | 0,9104 | 95 | 0,8157 |
| 28 | 0,9668 | 62 | 0,9082 | 96 | 0,8118 |
| 29 | 0,9657 | 63 | 0,9059 | 97 | 0,8077 |
| 30 | 0,9646 | 64 | 0,9036 | 98 | 0,8034 |
| 31 | 0,9634 | 65 | 0,9013 | 99 | 0,7988 |
| 32 | 0,9622 | 66 | 0,8989 | 100 | 0,7939 |
| 33 | 0,9609 | 67 | 0,8965 | | |

Man finde z. B. das specifische Gewicht eines Spiritus von $5^0$ C. Wärme = 0,860. Diesem Gewichte entspricht nach der obigen Tabelle von Tralles ein Weingeistgehalt von 81 pCt. Der wahre Weingeistgehalt ist aber grösser, denn der Spiritus, dessen Temperatur bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts nur $5^0$ betrug, war um mehr als $10^0$ kälter, als Spiritus von der Normaltemperatur ($15^5/_8{}^0$). Man hat deshalb, jener Regel gemäss, 10 mit $^4/_{10}$ zu multipliciren. Das Product = 4 den gefundenen Weingeistprocenten (81 pCt.) hinzuaddirt, giebt diejenige Zahl, welche den wirklichen Weingeistgehalt ausdrückt, nämlich 85.

Will man wissen, wie viel Gewichtsprocente wasserfreien Weingeistes ein Spiritus von bekanntem specifischem Gewicht hat, so multiplicirt man das speci-

fische Gewicht des wasserfreien Weingeistes (0,794) mit der Anzahl der Volumprocente reinen Weingeistes im fraglichen Spiritus und theilt dann das Product mit dessen specifischem Gewicht. So beträgt der Gehalt des gewöhnlichen käuflichen Spiritus von 80 Volumprocenten nach Tralles (= 0,863 specifischem Gewicht) an reinem Weingeist in Gewichtsprocenten ausgedrückt $\frac{0,794 \times 80}{0,863} = 73,6$.

Das specifische Gewicht des Spiritus bestimmt man in den gewöhnlichen Fällen, wo nicht gerade die strengste Genauigkeit erfordert wird, entweder durch das allgemeine Scalenaräometer (S. 47), oder durch ein Aräometer, welches für diesen speciellen Zweck so eingerichtet ist, dass auf dessen Scala anstatt des specifischen Gewichts unmittelbar die Volumprocente des Weingeistgehalts verzeichnet sind, und welches daher auch Alkoholometer (Spirituswaage) genannt wird.

---

Vorkommen des Fusel- oder Amylalkohols.

§ 139. Der Fusel- oder Amylalkohol wird, wie der Weinalkohol, bei der Gährung zuckeriger Flüssigkeiten erzeugt ($5C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{10}H^{12}O^{2} + 20CO^{2} + 12HO$), doch sind die besonderen Verhältnisse, welche hierbei dessen Entstehung begünstigen, noch unbekannt. Man glaubte früher, dass er bei der Gährung der Kartoffelmaische unmittelbar aus dem Amylum der Kartoffeln entstehe, daher der Name Amylalkohol. Später hat man sich jedoch überzeugt, dass auch Substanzen, welche kein Amylum enthalten, so z. B. die abgepressten Weintrester, die Melasse von Runkelrübenzucker, Amylalkohol liefern. Er macht den Hauptbestandtheil des bei der Rectification des rohen Spiritus als Nebenproduct gewonnenen sogenannten Fuselöls aus und wird aus diesem, nachdem es zuvor mit alkalischem Wasser gewaschen worden, durch fractionirte Destillation abgeschieden, indem man den Theil des Destillats für sich auffängt, welcher übergeht, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit 130—132° erreicht hat und dabei oder wenig darüber verharrt. Was vorher destillirt, ist ein Gemenge aus Weinalkohol, Wasser, Propylalkohol (= $C^{6}H^{8}O^{2}$, siedet bei 96°) und Butylalkohol ($C^{8}H^{10}O^{2}$, siedet bei 114°). Was weit über 132° hinaus destillirt, ist ein Gemeng aus Caproyl- oder Hexylalkohol, Oenanthyl- oder Heptylalkohol und wohl auch Capryl- oder Octylalkohol.

Der reine oder möglichst reine Amylalkohol ist eine farblose, dünne, ölige Flüssigkeit von widrigem Geruche, scharfem Geschmacke, einem specifischen Gewicht = 0,818 bei + 15°, bei 132° C. siedend, bei — 23° C. starr, in 39—40 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss mischbar, entzündlich und mit stark leuchtender Flamme verbrennend. Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure giebt er eine violettrothe Mischung, woraus bei baldigem Verdünnen mit Wasser der ölige Alkohol zum Theile wieder abgeschieden wird, nach längerem Stehen aber nicht mehr, indem dasselbe nun vollständig in in Wasser lösliches saures schwefelsaures Amyloxyd (Amylschwefelsäure) übergegangen ist.

---

Verschiedene Entstehungsweise der Aldehyde.

§ 140. Aldehyde oder Aldide. Man bezeichnet mit dem Namen Aldehyde eine Gattung von organischen Verbindungen, welche zu den Alkoholen, besonders den 1 säurigen, in sehr naher Beziehung stehen, indem sie zunächst aus diesen durch Entziehung von 2 Aequivalenten Wasserstoff sich erzeugen lassen, daher auch der Name *(Alkohol deshydrogenatus)*, und durch Wasserstoff im *statu nascente* auch in diese wieder zurückgeführt werden können. Ausser auf dem eben angegebenen Wege können die Aldehyde aber noch auf verschiedene andere indirecte Weise erzeugt werden. So findet sich unter den Producten der trockenen Destillation der Milchsäure Weinaldehyd, des Ricinusöls Oenanthylaldehyd, des Glycerins Glycerylaldehyd; bei Behandlung eiweissartiger Stoffe mit Braunstein und Schwefelsäure entstehen unter andern Producten auch Propyl-, Butyl- und

Benzaldehyd. Endlich besteht eine sehr einfache Erzeugungsweise von Aldehyden auch darin, dass man ein inniges Gemisch aus gleichen Molecülen ameisensauren Kalkes und des Kalksalzes der betreffenden Säure, deren Aldehyd man erzeugen will, der trockenen Destillation unterwirft (z. B. $CaO, C^2HO^3 + CaO, C^4H^3O^3 = 2CaO\,CO^2 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Weinaldehyd}}$). Manche Aldehyde kommen auch fertig gebildet in gewissen ätherischen Oelen vor, so Benzaldehyd im ätherischen Mandelöl, Zimmtaldehyd im Zimmtöle, Caprinaldehyd im Rautenöle, Cuminaldehyd im Römisch-Kümmelöle.

Deren Nomenclatur.

Der besondere Name der einzelnen Aldehyde wird entweder von dem Alkohol, aus welchem sie ableitbar sind, oder von der Säure, in welche sie durch weitere Aufnahme von Sauerstoff übergehen, oder endlich von dem in ihnen präsumirten Aetherradical hergenommen. So die Namen: Weinaldehyd, Acetaldehyd, Aethylaldehyd für einen und denselben Körper. Noch andere Bezeichnungsweisen haben eine theoretische Bedeutung und beziehen sich auf gewisse chemische Verhältnisse und darauf gegründete Ansicht, die chemische Constitution des Aldehyds betreffend, so die Benennungen Acetoxylhydrür für Acetaldehyd und Benzoxylhydrür für Benzaldehyd, entsprechend den rationellen Formeln $C^4H^3O^2, H$ und $C^{14}H^5O^2, H$.

Diese letztere Anschauungsweise wird durch mehrere Reactionen, welche die Aldehyde darbieten, unterstützt, so unter andern durch die von Würtz nachgewiesene Ueberführung des Acetaldehyds oder Acetoxylhydrürs in Acetoxylchlorür durch Einwirkung von Chlor ($C^4H^3O^2,H + 2Cl = C^4H^3O^2,Cl + HCl$), wobei, wie in den vor- und nachstehenden Formeln, die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente zum Grunde gelegt sind.

Allgemeine Eigenschaften der Aldehyde

Die Aldehyde im Allgemeinen sind neutrale (Ausnahmen: Salicylaldehyd oder salicylige Säure, Anisaldehyd oder anisylige Säure), mit Aether und Weingeist, nicht immer aber mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, sie sind destillirbar, nehmen leicht Sauerstoff auf und werden sauer oder saurer. Mit Silberoxydlösung erwärmt, scheiden sie metallisches Silber daraus ab; mit Kalium entwickeln sie Wasserstoffgas, ebenso mit schmelzendem Kalihydrat, in letzterm Falle halbsoviel als die entsprechenden Alkohole, aber ebenfalls unter Bildung eines Kalisalzes der entsprechenden Säure; mit Aetzkaliflüssigkeit digerirt, färben sich einige derselben rothbraun durch Bildung eines braunen harzigen Körpers (besonders ist diess mit dem gemeinen oder Acetaldehyd der Fall), andere erleiden hierbei eine Spaltung in die betreffende Säure und den betreffenden Alkohol (besonders ist dies mit den Aldehyden der Alkohole der Benzylreihe der Fall), verhalten sich daher in dieser Beziehung ganz wie die polymeren Aethersalze, von denen sie sich anderweitig so wesentlich unterscheiden, wie z. B. im Siedepunkt (Benzaldehyd $= C^{14}H^6O^2$ siedet bei 180°, benzoësaurer Benzyläther $= C^{14}H^7O, C^{14}H^5O^3$ siedet bei 345°). Durch nascirenden Wasserstoff, so z. B. in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser, werden sie in den entsprechenden Alkohol zurückgeführt. — Mit Ammoniak zusammengebracht veranlassen mehrere die Entstehung eigenthümlicher krystallisirbarer Verbindungen (Aldehyd-Ammoniake, Hydramide), welche durch weitere sehr interessante Umwandlungen sehr merkwürdig sind. — Sie vereinigen sich mit 2fach-schwefeligsauren Alkalien mehrentheils ebenfalls zu krystallisirbaren Verbindungen, deren Löslichkeit in

Chemisches Verhalten der Aldehyde

Wasser und Zersetzbarkeit durch kohlensaure Alkalien und Säuren häufig zu deren Reindarstellung und Trennung von öligen Körpern anderer Art benutzt werden kann. — Mit Ameisensäure *in statu nascente* vereinigen sie sich leicht und veranlassen die Entstehung von gepaarter Ameisensäure (Milchsäuren vgl. § 154). Aldehyd-Ammoniakverbindungen, anstatt reiner Aldehyde, in gleicher Weise behandelt, geben neben Chlorammonium eigenthümliche krystallisirbare stickstoffhaltige Körper, welche der salpetrigen Säure gegenüber als Amidosäuren (vgl. d. A.) sich verhalten, daher auch als solche bezeichnet werden, nebenbei aber auch eigene Namen führen: so giebt Acetaldehydammoniak Amidopropionsäure oder Alanin, Valeraldehydammoniak giebt Amidocapronsäure oder Leucin. Die erstere wird durch salpetrige Säure in Milchsäure, die letztere in Leucinsäure übergeführt.

Die Aldehyde sind ausserdem auch sehr geneigt, vielfache polymere Umwandelungen zu erleiden; so kennt man vom gemeinen oder Acetaldehyd mindestens vier verschiedene polymere Modificationen. Auch bieten sie manche interessante Beispiele von polymeren Heteromerien dar; so sind die Aldehyde, wie schon früher erwähnt, polymer mit den Aethersalzen der betreffenden Säuren (Acetaldehyd = $C^4H^4O^2$ und Essigäther = $C^4H^5O, C^4H^3O^3$, Valeraldehyd = $C^{10}H^{10}O^2$ und baldriansaures Amyloxyd = $C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3$). Sie sind ferner isomer (heteromer) mit Acetonen (so z. B. Propylaldehyd und Aceton, Valeraldehyd und Propionon) und mit Glycolätheren (z. B. Acetaldehyd und Aethylenglycoläther oder Aethylenoxyd) (vgl. § 146, 1). Alle diese isomeren Verbindungen sind aber zunächst durch ganz verschiedene Siedepunkte unterschieden.

Wein-aldehyd.

Unter allen Aldehyden ist der gemeine oder Acetaldehyd (Weinaldehyd, Aethylaldehyd) = $C^4H^4O^2$ oder $C^4H^3O^2,H$ jedenfalls der interessanteste. Seine Entdeckung und genaue Erforschung durch v. Liebig hat zunächst zur Erkennung dieser bis dahin noch unbekannten Gruppe von organischen Verbindungen geführt. In pharmaceutischer Beziehung ist der Acetaldehyd in so fern von Interesse, als er ein Gemengtheil mancher officinellen Präparate bildet, so des rohen Spiritus*), des Essigs, des versüssten Salz- und Salpetergeistes, des ehemals officinellen *Spiritus aethereus oxygenatus Fuchsii*, und in allen diesen an und für sich farblosen oder wenig gefärbten Präparaten an der eintretenden gelbbraunen Färbung beim Erwärmen mit einem Zusatze von Aetzkalilösung erkannt werden kann. Er entsteht vorzüglich, wenn Weingeist oder Weinäther im verdünnten Zustande mit sauerstoffreichen Körpern, die unter gewissen Bedingungen leicht Sauerstoff abgeben (z. B. Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, wobei gleichzeitig auch Acetal entsteht), behandelt, oder der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure unterworfen wird. Das erstere Verfahren wird in chemischen Laboratorien gewöhnlich zur Darstellung von Acetaldehyd eingeschlagen und zwar am zweckmässigsten zu kalter Jahreszeit. Man giesst zu diesem Behufe in ein hohes, geräumiges, irdenes oder auch hölzernes Gefäss 30 Gewichtstheile bis auf 50—60° erwärmtes Wasser, mischt behutsam 6 Gewichtstheile englische Schwefelsäure und darauf 4 Gewichtstheile Weingeist von 80 % hinzu. In diese noch warme Mischung trägt man nun unter fortdauerndem Umrühren 6 Gewichtstheile fein gemahlenen Braunstein ein und fährt mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braunsteins in eine bräunlichgraue übergegangen ist. Sollte hierbei zu irgend einem Zeitpunkte ein starkes Aufbrausen eintreten, so muss kaltes Wasser zugegossen werden. Sobald, wie so eben erwähnt, die schwarze

Gewinnung von Wein-aldehyd.

*) In neuerer Zeit hat der gemeine Aldehyd in der Industrie zur Darstellung violetter und grüner Anilinfarben Anwendung gefunden und wird auch zu diesem Zwecke aus dem sogenannten Vorlauf, d. h. dem ersten Destillate der Spiritusrectification im Grossen fabrikmässig gewonnen.

Farbe verschwunden, hört man mit dem Umrühren auf, lässt das Gemenge bedeckt einige Zeit ruhig stehen und giesst dann von dem gröberen Bodensatz in eine Destillirblase ab. Man destillirt unter guter Abkühlung der Vorlage und wechselt letztere, sobald das Destillat eine merkliche saure Reaction zeigt. Das erhaltene Destillat wird einige Male aus dem Wasserbade über Chlorcalcium rectificirt und stellt dann ein Gemenge von Aldehyd, Acetal, Essigäther und Weingeist dar. Man sättigt dasselbe mit trockenem Ammoniakgas, welches man am besten durch Erwärmen von starkem geistigem Salmiakgeist entwickelt. Wegen der hierbei stattfindenden bedeutenden Wärmeentwickelung ist es nothwendig, das Aldehyd enthaltende Gemisch mit Schnee oder eiskaltem Wasser zu umgeben. Sobald die Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt ist, nimmt man die Flasche hinweg, fügt zu dem Inhalte das dreifache Volum an Aether zu und setzt das Ganze an einem möglichst kühlen Orte durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich alles Aldehyd im Zustande von Aldehyd-Ammoniak, welches in ätherreichem Weingeist fast ganz unlöslich ist, krystallinisch abgeschieden. Man giesst den ätherhaltigen Weingeist, welchen man nach Zusatz von Schwefelsäure durch Rectification aus dem Wasserbade wieder zugute machen kann, ab, sammelt die Krystalle auf einem Filter und trocknet sie durch Pressen zwischen weissem Fliespapier aus. Aus dieser Verbindung nun ist es leicht, das Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen. Man löst 2 Gewichtstheile davon in gleich viel Wasser und giesst die Lösung in einen Kolben mit flachem Boden, über dessen Mündung eine zweifach tubulirte Kappe aus geschwefeltem Kautschuck luftdicht befestigt ist. In den einen Tubus wird eine ausserhalb trichterförmig erweiterte Eingiessröhre gesteckt, welche bis in die Flüssigkeit reicht, in den andern wird der kurze Schenkel eines dreischenkeligen Gasableitungsrohres befestigt, dessen äusserer längerer verticaler Schenkel in eine Flasche ausmündet, welche mit einer erkaltenden Mischung aus gestossenem Eis und Kochsalz umgeben ist. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet, lässt man eine erkaltete Mischung aus drei Theilen Schwefelsäure und vier Theilen Wasser durch die Trichterröhre langsam in den Kolben einfliessen. Den Kolben selbst erwärmt man behutsam über der Weingeistlampe. Das Aldehyd entwickelt sich unter Aufbrausen und verdichtet sich in der gut abgekühlten Vorlage. Durch Rectification über Chlorcalcium kann es leicht vollständig entwässert werden. In diesem Zustande vollkommener Reinheit ist das Weinaldehyd eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruche, siedet bei + 22° C. und besitzt ein specifisches Gewicht = 0,80, ist mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, neutral und entzündlich. Mit Aetzkalilösung gelind erwärmt, färbt es sich zunächst gelblich, weiterhin braun, und es scheidet sich auf der Oberfläche eine braune harzartige fadenziehende Materie ab (Aldehydharz), welche bei Anwendung einer spirituösen Lösung von Aldehyd gelöst bleibt. Mit Silberoxyd und Wasser oder mit ammoniakalischer Höllensteinlösung gelinde erwärmt, scheidet das Aldehyd metallisches Silber ab, das sich als Spiegel an die Wendung des Gefässes ansetzt, und die Flüssigkeit enthält nun Essigsäure. — Es löst Schwefel, Jod und Phosphor, geht, wenn nicht absolut rein, in verschlossenen Gefässen sich selbst überlassen, ohne eine Veränderung in der procentischen Zusammensetzung zu erleiden, in Elaldehyd und Metaldehyd über. Das erstere ist eine Flüssigkeit, welche erst bei 81° siedet, das letztere ein geruch- und geschmackloser fester Körper. — Das vorerwähnte Acetal, auch Sauerstoffäther genannt, verhält sich anderweitigen Erzeugungs- und Umwandelungsweisen entsprechend als eine Verbindung von einem Molecül Aldehyd mit 2 Molecülen Aethyloxyd = $2AeO,C^4H^4O^2$ (= $C^{12}H^{14}O^4$). So geht es z. B. beim Erhitzen mit Essigsäurehydrat bei 200° in Essigäther, Aldehyd und Wasser über. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruche; besitzt ein specifisches Gewicht = 0,820 bei 20° C., siedet bei 104° C., ist mit Weingeist und Aether, nicht aber mit Wasser mischbar, wovon es 15—18 Theile zur Auflösung erfordert. Salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak wirken nicht verändernd ein, ebenso wenig Kalilauge.

Eigenschaften des reinen Weinaldehyd.

Acetal.

---

Das Acetaldehyd-Ammoniak ($NH^3,C^4H^4O^2$), dessen Gewinnung im Vorhergehenden angegeben, giebt zu mehreren merkwürdigen Umwandelungen Veranlassung. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Wasser, Schwefelammonium und

Aldehyd-Ammoniak.

Thialdin = $C^{12}H^{13}NS^{4}$ übergeführt, Selenwasserstoff giebt Selenaldin = $C^{12}H^{13}NSe^{4}$. Schwefelkohlenstoff giebt Carbothialdin = $C^{10}H^{10}N^{2}S^{4}$ (nämlich in letzterem Falle: $2(NH^{3},C^{4}H^{4}O^{2}) + 2CS^{2} = 4HO + C^{10}H^{10}N^{2}S^{4}$). — Schwefligsäuregas in eine Lösung von Aldehydammoniak geleitet, wird in reichlicher Menge absorbirt und eine krystallinische Verbindung = $NH^{3},C^{4}H^{4}O^{2}2SO^{2}$ erzeugt, welche mit Taurin (vgl. d. A.) isomer, aber nicht identisch ist.

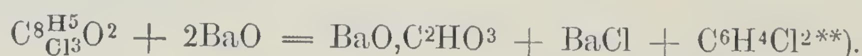
---

Aethylidenchlorid.

Durch Phosphorchlorid wird Aldehyd in Aethylidenchlorid verwandelt, welches mit dem Aethylenchlorid (holländische Flüssigkeit) die gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht identisch ist, wohl aber, wie durch Beilstein nachgewiesen, mit dem einfach gechlorten Aethylchlorür ($C^{4}{}^{H^4}_{Cl}.Cl$), welches durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür gebildet wird (vgl. d. Art.).

---

Bei anhaltendem Einleiten von Chlorgas in zunächst tief abgekühltes Aldehyd erhielten Krämer und Pinner (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 158, S. 37 u. ff.) als vorherrschendes Product anstatt des erwarteten Acetochlorals (vgl. § 145, 8 u. 9) ein Chloral höherer Ordnung, welches sie als Crotonchloral*) (= $C^{8}{}^{H^3}_{Cl^3}O^{2}$) bezeichnen, doch stimmen die Resultate der Analyse besser mit der Zusammensetzung des Butylchlorals (= $C^{8}{}^{H^5}_{Cl^3}O^{2}$) überein. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit, zwischen 163 und 165° C. siedend, destillirbar, unter Erwärmung mit Weingeist zu einem Alkoholat, mit Wasser zu einem Hydrat sich verbindend. Letzteres bildet farblose kleine leichte seidenglänzende blättrige Krystalle, besitzt einen eigenthümlichen, entfernt an Heidelbeeren erinnernden Geruch, bitterlichen erwärmenden Geschmack, schmilzt bei 78° C. und verdampft bei der Temperatur kochenden Wassers vollständig; die Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute sehr heftig an. Es ist löslich in 30 Th. Wasser von 15° C., viel reichlicher in Weingeist und Aether. Conc. Schwefelsäure führt es in Anhydrid zurück; durch fixe Alkalien (z. B. Aetzbaryt) wird es in wässeriger Lösung zersetzt, es entstehen ameisensaures Salz, Chloralkalimetall und Allylenchlorid, nämlich, von der Formel des Butylchlorals ausgehend,



$$C^{8}{}^{H^5}_{Cl^3}O^{2} + 2BaO = BaO,C^{2}HO^{3} + BaCl + C^{6}H^{4}Cl^{2}\text{**)}.$$

Das letztere ist eine ölige Flüssigkeit von sehr geringer Beständigkeit.

*) Von der Annahme ausgehend, dass es sich zum Aldehyd der Crotonsäure (saures Verseifungsproduct des durch Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* gewonnenen fetten Oels § 147. D. b., aber auch künstlich erzeugbar aus Allylcyanür durch Erhitzen desselben mit conc. Kalilauge) verhalte wie Acetochloral zu Acetaldehyd.

**) Bei Beibehaltung der Formel $C^{8}{}^{H^3}_{Cl^3}O^{2}$ für das in Rede stehende Chloral würde letzteres Zersetzungsproduct nicht Allylenchlorid, sondern zweifach-gechlortes Allylen (= $C^{6}{}^{H^2}_{Cl^2}$) sein.

---

Umwandelungsproducte der Alkohole durch Schwefelsäure.

§ 141. Aethere. Die Aethere sind ebenfalls Abkömmlinge von Alkoholen und wie diese letzteren entweder einsäurig oder mehrsäurig. Die einsäurigen Methyl-Aethere, deren quantitative Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $C^{n}H^{n+1}O$ ausdrückbar ist, entstehen aus den Methyl-Alkoholen durch Austritt von je 1 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff, was gewöhnlich durch Erhitzen dieser letzteren mit einer begrenzten Menge von concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorborsäure oder auch Chlorzink bewirkt werden kann, wobei jedoch bei Anwendung der zuerst genannten Sauerstoffsäuren die Bildung sogenannter Aethersäuren vorangeht. So enthält z. B. eine Mischung aus 4 Gewichtstheilen Weinalkohol und 5 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure Weinäther-

schwefelsäure oder saures schwefelsaures Aethyloxyd = $HO, C^4H^5O2SO^3$, durch welches letztere die Schwefelsäure zur Hälfte neutralisirt ist, ferner mit Wasser gesättigte Schwefelsäure = $3HO, SO^3$ und unveränderten Weingeist, welcher das gemeinschaftliche Lösungsmittel für beide abgiebt.

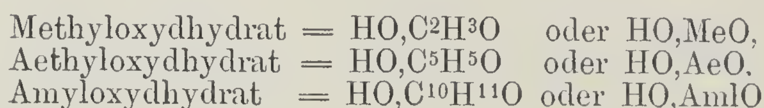
Wird die eben erwähnte Mischung der Destillatien unterworfen, so kommt sie zwischen 135 und 140$^0$ zum Sieden, und die darin enthaltene Aetherschwefelsäure zerfällt dabei in Weinäther ($C^4H^5O$) und $HO2SO^3$, welche letztere die Regeneration von Alkohol hindert und von Neuem auf den vorhandenen Weingeist reagirt, so lange als noch davon übrig ist oder dauernd zufliesst; gleichzeitig giebt auch die gewässertere Schwefelsäure Wasser ab, so dass Aether und Wasser gleichzeitig mit einander überdestilliren, da beide, einmal selbständig aufgetreten, sich nicht mehr zu durchdringen und in Weingeist umzusetzen vermögen. Wird aber die Mischung zunächst mit Wasser verdünnt und dann erhitzt, so erhält man keinen Aether, sondern Weingeist.

Wird die Mischung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und dann mit Baryt oder Bleioxyd neutralisirt, so entsteht ein schwefelsaures Salz, welches als nicht löslich sich abscheidet, und ein ätherschwefelsaures Salz (BaO oder $PbO, C^4H^5O2SO^3$), welches gelöst bleibt und krystallisirt gewonnen werden kann. Durch Zersetzung mittelst kohlensauren oder schwefelsauren Kalis oder Natrons kann in demselben Baryt oder Bleioxyd durch Alkali substituirt und ätherschwefelsaures Alkali erzeugt werden, welches krystallisirt bei Anwendung von Kali genau die Zusammensetzung $KO.C^4H^5O2SO^3$ (Magnus) hat, so dass kein Zweifel darüber sein kann, dass die organische Base oder der basische organische Paarling darin nicht Weingeist ist. Aetherschwefelsäure.

Das Natronsalz, von obigem Kalisalz zunächst durch einen Gehalt an Krystallwasser (10.78 Proc.) unterschieden, dessen Zusammensetzung somit der Formel $NaO.C^4H^5O2O^3 + 2$ Aq. entspricht, ist in neuerer Zeit unter dem Namen *Natrum sulfovinicum s. aethylosulfuricum* als Arzneimittel empfohlen worden und kann zu solchem Zwecke nach Dubois' Angabe (vgl. Wiggers' Jahresber. 1872, S. 297 und 1873, S. 230) unmittelbar in nachstehender Weise bereitet werden. Die Mischung aus gleichen Gewichtsth. höchstrectificirtem Weingeist und reiner conc. Schwefelsäure wird zunächst in dem geräumigen Gefässe, worin sie bereitet worden, verschlossen durch 24 Stunden an einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen, darauf mit dem 5fachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes verdünnt, dann unter Umschütteln mit zerriebenem verwitterten kohlensauren Natron in geringem Ueberschusse versetzt. Das ätherschwefelsaure Natron bleibt in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst, während das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Salz und das überschüssige kohlensaure Salz ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt ab, süsst das ungelöste Salz noch mit etwas Weingeist aus, versetzt das Filtrat mit etwas reinem Wasser, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, giesst den Rückstand in eine Porcellanschaale aus, lässt im Wasserbade bis zu 1.34 bis 1.36 spec. Gew. abdunsten, stellt die Schaale zum Krystallisiren bei Seite, lässt die Krystalle in einem Trichter abtropfen und schliesslich auf einer unglasirten Thonplatte in mässiger Wärme trocken werden. — Die Krystalle sind sechseckige Tafeln, farb- und geruchlos, von kühlend-süsslichen Geschmacke, schmelzen beim Erhitzen, blähen sich auf und geben entzündliche Weingeistdämpfe aus. Das Salz ist in Wasser und wässerigem Weingeist sehr reichlich löslich, wenig dagegen in wasserfreiem Weingeist und gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung darf weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch durch Chlorbaryumlösung eine Trübung erleiden. Aetherschwefelsaures Natron.

Aus dem Baryt- oder Bleisalze kann man mittelst verdünnter Schwefelsäure die Base ausfällen und die Aetherschwefelsäure isoliren. Durch

behutsames Verdunsten kann die vom gefällten schwefelsauren Salz abfiltrirte Lösung bis zu einem specif. Gew. = 1,215 concentrirt werden, bei welcher Concentration die Aetherschwefelsäure nur noch $31\frac{1}{2}$ % = 5 Aeq. Wasser zurückhält. Wird diese Flüssigkeit in einem Oelbade schnell erhitzt, so tritt das organische Oxyd aus der Verbindung in der Form von Aether aus, und die Schwefelsäure wird zu $3HO,SO^3$. Hält die zu erhitzende Aetherschwefelsäure mehr Wasser zurück, als die oben angegebene Menge, so erhält man bei dessen Erhitzung nicht Aether, sondern Weingeist, indem das organische Oxyd, im Momente seines Freiwerdens Wasserelemente assimilirend, sich in diesen umsetzt. Man hat aus diesen und noch anderen Verhältnissen den Schluss gezogen, dass die Alkohole als die Hydrate der betreffenden organischen Oxyde zu betrachten seien, und sie auch, wie schon früher erwähnt, demgemäss mit den speciellen Namen



Methyloxydhydrat = $HO,C^2H^3O$ oder HO,MeO,
Aethyloxydhydrat = $HO,C^5H^5O$ oder HO,AeO.
Amyloxydhydrat = $HO,C^{10}H^{11}O$ oder HO,AmlO

u. s. w. belegt.

---

**Neutrale säurehaltige Aethere.**

§ 142. Wird das ätherschwefelsaure Salz oder auch unmittelbar die durch Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure und Weingeist gewonnene Mischung nach einiger Weile mit einer wässerigen schwächeren Säure vermischt und dann erwärmt, so findet ein Wechseltausch statt. Die Schwefelsäure wird zu gewässerterer Schwefelsäure und die Aetherbase vereinigt sich mit der schwächern Säure zu einem neutralen säurehaltigen Aether, welcher entweder durch Destillation (wie z. B. der gewöhnliche Essig- und Ameisenäther) oder durch Wasser (wie z. B. der Amyl-Essigäther oder der baldriansaure Aethyläther) von der gewässerten Schwefelsäure getrennt werden kann. Manche neutrale säurehaltige Aethere (sogenannte zusammengesetzte Aethere oder Naphthen, versüsste Säuren der alten Chemiker) lassen sich auch unmittelbar durch Einwirkung der betreffenden möglichst entwässerten Säuren auf stärksten Weingeist oder einfachen Aether gewinnen, so der schwefelsaure, oxalsaure und salpetrigsaure Weinäther, der buttersaure und benzoësaure Weinäther in hoher Temperatur oder unter Vermittelung von concentrirtester Chlorwasserstoffsäure, welche überhaupt eins der kräftigsten ätherificirenden Agentien ist. Andere lassen sich nur auf Umwegen darstellen, so der Schwefeligsäureäther unter Anwendung von Chlorschwefel (vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 143, S. 74), der kohlensaure Weinäther durch Einwirkung von Natrium auf oxalsauren Weinäther, oder durch Destillation eines Gemenges aus ätherschwefelsaurem Kali und ätherkohlensaurem Kali (nämlich: $KO,C^4H^5O2SO^3 + KO,C^4H^5O2CO^2 = 2KOSO^3 + 2(C^4H^5O,CO^2)$. Das ätherkohlensaure Kali selbst wird gewonnen durch Einleiten von trockenem Kohlensäuregas in eine Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist, wobei gleichzeitig zweifachkohlensaures Kali entsteht. Das letztere scheidet sich ab, das erstere bleibt gelöst und wird mittelst Aether aus der weingeistigen Lösung ausgefällt. Die Aetherkohlensäure selbst oder das saure kohlensaure Aethyloxyd = $HO,C^4H^5O2CO^2$ kann für sich nicht bestehen, und auch das ätherkohlensaure Kali zerfällt mit Wasser

in Berührung sogleich in zweifachkohlensaures Kali und Weingeist. Die Aetherkohlensäure ist mit Milchsäurehydrat und auch mit Glycose isomer. — Der Kohlensäureäther entsteht auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Ameisenäther nach dem Verfahren von Löwig (vgl. § 145, 4).

Eine allgemeine Erzeugungsweise von neutralen säurehaltigen Aetheren beruht ausserdem noch auf den Verhalten des Iodäthyls zu Silberoxydsalzen (vgl. § 145, 12). — In manchen Pflanzentheilen kommen neutrale und saure Aetherverbindungen fertig gebildet vor und sind die Träger des von diesen Pflanzentheilen ausgehenden Parfüms; so wird das riechende Princip der Ananas, Melonen, der Blüthen von *Magnolia fuscata* im Wesentlichen von Amylätheren ausgemacht. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht zum grössten Theile aus salicylsaurem Methyloxyd (vgl. S. 238).

Allgemeine Eigenschaften der säurehaltigen Aethere.

Die neutralen säurehaltigen Aethere sind bei gewöhnlicher Temperatur mehrentheils flüssig (Ausnahme das krystallisirt erscheinende oxalsaure Methyloxyd vgl. S. 261), verflüchtigbar und bieten in Betreff des Siedepunktes gewisse constante Beziehungen zum Siedepunkte des Hydrats der in ihnen enthaltenen Säuren dar; so sieden im Allgemeinen die Methyläthere um $63^0$, die Aethyläthere um $44^0$ niedriger als die Säurehydrate. Das Essigsäurehydrat siedet bei $118^0$, das essigsaure Methyloxyd bei $= 118 - 63 = 55^0$, das essigsaure Aethyloxyd oder der gewöhnliche Essigäther siedet bei $118 - 44 = 74^0$. Dagegen ist der Siedepunkt der Amyläthere in der Regel um $13^0$ höher als der Siedepunkt des Hydrats der betreffenden Säure; essigsaures Amyloxyd siedet bei $118 + 13 = 131^0$. Das baldriansaure Aethyloxyd siedet bei $175 - 44 = 131^0$, das baldriansaure Amyloxyd bei $175 + 13 = 188^0$. Sie sind mehrentheils mit Wasser nicht in jedem Verhältnisse mischbar, viele sogar sehr wenig darin löslich; damit in Berührung werden sie jedoch allmälig zersetzt, indem sie unter Wasseraufnahme in Alkohol und Säurehydrat zerfallen, und zwar geht diese Zersetzung um desto rascher vor sich, je löslicher die betreffenden Aethere in Wasser sind, daher das so leichte Sauerwerden des nicht vollkommen wasserfreien Ameisenäthers, Essigäthers, des versüssten Salpetergeistes. Durch Alkalien wird diese Art der Zersetzung sehr befördert, und zwar ganz besonders, wenn das Alkali und der Aether in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel gelöst auf einander einwirken. Solches gemeinschaftliche Lösungsmittel ist bei in Wasser gar nicht oder nur sehr wenig löslichen Aetheren Weingeist. Bei der Zersetzung der neutralen säurehaltigen Aethere durch Wasser geht in manchen Fällen die Bildung von Aethersäuren (saure Aethersalze) voraus, so beim Schwefelsäure-Aether und beim Oxalsäure-Aether; von andern dagegen ist eine saure Verbindung überhaupt gar nicht bekannt, so vom Ameisenäther, Essigäther.

---

Haloidäthere.

Den neutralen säurehaltigen Aetheren entsprechen die **Haloidäthere**, d. h. die Aethere, welche theils unmittelbar, theils mittelbar durch Einwirkung von Haloidwasserstoffsäuren auf Alkohole hervorgehen. Chlorwasserstoff verhält sich gegen Weingeist wie gegen Kalihydrat, es entsteht Wasser und Chloräthyl (nämlich: $C^4H^6O^2 + HCl = 2HO + C^4H^5,Cl$), Bromäthyl und Iodäthyl werden indirect gewonnen, indem man in Lösungen von Brom oder Iod in wasserfreien Weingeist vorsichtig Phosphor einträgt. Es entstehen hierbei gleichzeitig Wasser, Aether-Phosphorsäure

und Brom- oder Iodäthyl (nämlich: $6C^4H^6O^2 + 5I + P = 4HO + C^4H^5O2HO,PO^5 + 5C^4H^5I$), welche durch Wasser abgeschieden und dann rectificirt werden. Eine interessante Bildungsweise der Cyanäthere bietet die trockene Destillation der Ammonsalze der Alkoholsäuren mit wasserleerer Phosphorsäure dar; es entstehen Wasser, welches an die Phosphorsäure tritt, und die Cyanverbindungen der niedrigern Aetherradicale, z. B. essigsaures Ammon $= NH^4O,C^4H^3O^3$ liefert $4HO +$ Cyanmethyl $= C^2H^3,C^2N$, propionsaures Ammon $= NH^4O,C^6H^5O^3$ liefert $4HO +$ Cyanäthyl $= C^4H^5,C^2N$ u. s. w. Ausserdem lassen sich diese Cyanäthere auch direct durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit

Cyanäthere. Cyankalium darstellen, z. B. $KO,C^4H^5O2SO^3 + KCy = 2KOSO^3 + C^4H^5,Cy$. Eigenthümlich ist auch die Umwandelung, welche die Cyanäthere beim Erhitzen mit wässerigem Kali erleiden. Unter Wasserzersetzung entsteht Ammoniak, welches entweicht, und ein Kalisalz der nächst höheren Alkoholsäure, z. B. $C^2H^3,C^2N + KOHO + 2HO = NH^3 + KOC^4H^3O^3$. Es bietet also dieser Zersetzungsvorgang ganz das Gegenbild von der vorerwähnten Erzeugungsweise aus Ammonsalzen. — Die Chlor-, Brom- und Iodäthere werden durch Kalilösung in ähnlicher Weise wie die neutralen säurehaltigen Aethere zersetzt. Es entsteht Weingeist und Chlor-, Brom- oder Iodkalium.

---

Verbindungen der Aetherradicale mit Thioniden.

Wie mit Sauerstoff und den Haloiden können die Aetherradicale mittelbar auch Verbindungen mit den Thioniden (Schwefel, Selen, Tellur) eingehen, und so wie diese letzteren mit den Alkalimetallen in verschiedenen Verhältnissen sich vereinigen, so auch mit den Aetherradicalen. Es giebt ein Einfach-, Zwei- und Dreifach-Schwefeläthyl $= C^4H^5,S$; $C^4H^5,S^2$ und $C^4H^5,S^3$. So wie ferner die Einfachschwefelalkalimetalle sich weiter mit Schwefelwasserstoff zu Sulfhydraten vereinigen, so auch die Einfachschwefeläthere, z. B. Aethylsulfhydrat $= C^4H^5S,HS$. Man nennt

Mercaptane. diese Verbindungen auch Mercaptane (abgeleitet von *Mercurium captans*), wegen der Heftigkeit, mit welcher diese Körper auf Quecksilberoxyd einwirken, damit, wie mit anderen Metalloxyden, Wasser und ein Doppelsulfuret oder ein Schwefelsalz erzeugend. Das Aethylsulfür wird gewonnen, wenn durch eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium Aethylchlorürgas geleitet, das Ganze dann unter fortwährendem Zuleiten von Aethylchlorürgas destillirt wird. Wasser scheidet aus dem Destillat Aethylsulfür aus, welches dann weiter gereinigt werden kann. In ähnlicher Weise kann auch unter Anwendung einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (KS,HS) das Aethylsulfhydrat oder Aethylmercaptan gewonnen werden, oder auch durch Destillation eines Gemisches von ätherschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat ($KO,C^4H^5O2SO^3 + KS,HS = 2KOSO^3 + C^4H^5S,HS$).

Die Mercaptane können als Alkohole aufgefasst werden, in denen der Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist (z. B. Aethylalkohol $= C^4H^6O^2$, Aethylmercaptan $= C^4H^6S^2$); in der That verhalten sie sich auch dem Kalium gegenüber wie diese, und dem Aethyloxydkali z. B., welches

durch Einwirkung von Kalium auf wasserleeren Weingeist erhalten wird, entspricht eine gleiche Schwefelverbindung



$$K + C^4H^6O^2 = H + KO,C^4H^5O \text{ oder } C^4{}^{H^5}_{K}O^2,$$



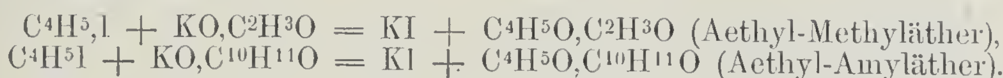
$$K + C^4H^6S^2 = H + KS,C^4H^5S \text{ oder } C^4{}^{H^5}_{K}S^2.$$

Zeise, welcher das Mercaptan zuerst darstellte, fasste es als eine Wasserstoffsäure = $H,C^4H^5S^2$ auf. Dem steht aber das indifferente Verhalten gegen Alkalien entgegen. Das frisch bereitete ätherische Oel der *Asa foetida* wird im Wesentlichen von einem Mercaptan (Ferulylsulfhydrat = $C^{12}H^{11}S,HS$) ausgemacht, welches an der Luft eine ähnliche Veränderung wie das farblose Ammoniumsulfhydrat = AmS,HS erleidet, indem es durch Oxydation des Wasserstoffs des Schwefelwasserstoffs in Bisulfür übergeht und in Folge dessen gelb wird. — Das ätherische Senföl ist ein Rhodanäther und zwar Allylrhodanür = $C^6H^5$,Rh und kann dieser Constitution entsprechend auch künstlich erzeugt werden (vgl. S. 231).

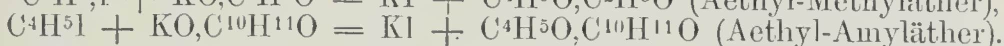
---

Doppel-Aethere.

§ 143. Durch wechselseitige Einwirkung der Iodverbindungen der Aetherradicale und der Kaliverbindungen der Aetherbasen entstehen die Doppel-Aethere, z. B.



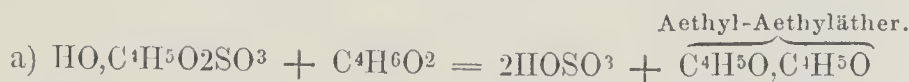
$$C^4H^5,I + KO,C^2H^3O = KI + C^4H^5O,C^2H^3O \text{ (Aethyl-Methyläther)},$$



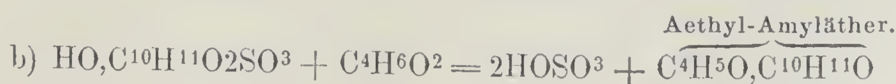
$$C^4H^5I + KO,C^{10}H^{11}O = KI + C^4H^5O,C^{10}H^{11}O \text{ (Aethyl-Amyläther)}.$$

Die säurefreien Aethere sind Doppel-Aethere.

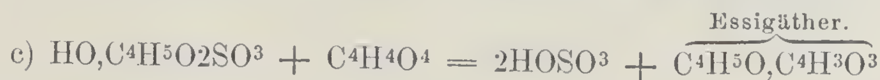
Der letztere Körper wurde auch erhalten durch langsames Zufliessenlassen von Weingeist in eine siedende Mischung aus Amylalkohol und Schwefelsäure (Williamson). Diese Doppeläthere verhalten sich physikalisch (spec. Gew., Dampfdichte, Siedepunkt) und chemisch durchaus als wirkliche Verbindungen und nicht als Gemenge. Diese Thatsache, verbunden mit der Erfahrung, dass bei der Zersetzung von Bromäthyl durch eine weingeistige Kalilösung 2 Molec. Aether (Aethyloxyd) erhalten werden, hat zur Ansicht geführt, dass auch die einfachen Aethere Doppeläthere sind, hervorgehend aus der wechselseitigen Vereinigung von 2 Molecülen Alkohol unter Austritt von 2 Molecülen Wasser, gleichwie die neutralen säurehaltigen Aethere in gleicher Weise aus der wechselseitigen Vereinigung von je einem Molecül Alkohol und Säurehydrat unter Austritt von 2 Molecülen Wasser entstehen. Dieser Anschauungsweise gemäss lässt sich die Bildung der erwähnten drei Arten von Aetheren (homöomere und heteromere Doppeläthere und neutrale säurehaltige Aethere) unter Anwendung von Aetherschwefelsäure durch nachstehende drei Gleichungen ausdrücken:



$$\text{a) } HO,C^4H^5O2SO^3 + C^4H^6O^2 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^4H^5O}^{\text{Aethyl-Aethyläther.}}$$



$$\text{b) } HO,C^{10}H^{11}O2SO^3 + C^4H^6O^2 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^{10}H^{11}O}^{\text{Aethyl-Amyläther.}}$$



$$\text{c) } HO,C^4H^5O2SO^3 + C^4H^4O^4 = 2HOSO^3 + \overbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}^{\text{Essigäther.}}$$

Beweise dafür.

Endlich stehen mit dieser Ansicht in Uebereinstimmung auch die auf experimentellem Wege festgestellte Dampfdichte und der Siedepunkt der homöomeren Aethere. Die Formeln nämlich, welche die quantitative Zusammensetzung aller verdampfbaren organischen Substanzen darstellen, deren Aequivalent genau bestimmt ist, entsprechen immer 4 Volumen

Dampf. Dies ist aber bei den Aetheren nur der Fall, wenn deren einfache Formel verdoppelt wird. Ferner vergleicht man beispielsweise die Differenzen zwischen den Siedetemperaturen des Weingeistes ($78^0$) und des Weinäthers ($34^0$) mit den Differenzen zwischen den Siedetemperaturen des Essigsäurehydrats ($118^0$) und des Essigäthers ($74^0$), so findet man, dass beide übereinstimmend $44^0$ betragen, wodurch auch in Bezug auf den Weinäther der S. 273 erwähnte Erfahrungssatz sich bestätigt und letzterer somit auch in dieser Beziehung dem neutralen säurehaltigen Aether sich anschliesst.

Anderweitige Anschauungsweise.

Dieser durch so viele Thatsachen begründeten näheren Zusammensetzungsweise der sogenannten einfachen Aethere wird es denn auch zugeschrieben, dass dieselben beim Zusammenbringen mit wässerigen Säuren diese nicht unmittelbar neutralisiren. Es wäre andererseits aber auch denkbar, dass die einfachen Aethere und die Aetherbasen, ebenso die Alkohole und die Hydrate der Aetherbasen wohl isomer, aber nicht identisch seien, sich vielmehr zu einander verhalten wie etwa Carbamid, Harnstoff und cyansaures Ammoniumoxyd, wie Aethylkohlensäure und Glycose, und je nach der Art der einwirkenden Agentien bald das eine, bald das andere Verhalten darzubieten fähig wären. Während z. B. die schwache Essigsäure den neutralen Weinäther und ebenso den neutralen Weingeist gar nicht oder nur spurweise in basisches Aethyloxyd und Aethyloxydhydrat zu überführen vermag, bildet Schwefelsäure mit beiden sogleich schwefelsaures Aethyloxyd, d. h. sie werden unter dem Einflusse der starken Schwefelsäure der eine in basisches Aethyloxyd, der andere in basisches Aethyloxydhydrat übergeführt, und verhalten sich nun der Säure gegenüber als solche. Harnstoff verhält sich bei der trockenen Destillation wie cyansaures Ammoniumoxyd, der Salpetersäure gegenüber wie gepaartes Ammoniak (Urenoxyd-Ammoniak), der salpeterigen Säure gegenüber wie Carbamid, und ist an und für sich möglicherweise keins von allen dreien.

---

Metallhaltige Aetherradicale.

§ 144. Ausser den in den vorhergehenden Abschnitten erwähnten Verbindungen der Aetherradicale mit Sauerstoff, Haloiden, Thioniden und unter einander, hat man auch in neuerer Zeit mannigfache Verbindungen derselben Radicale mit Metallen kennen gelernt, in welchen mit 1, 2, 3 und 4 Molecülen des Aetherradicales 1 oder auch 2 Aeq. Metall zu einem metallhaltigen organischen Radicale verbunden sind. Die Mehrzahl dieser metallhaltigen organischen Radicale reihen sich in Betreff ihrer chemischen Wirksamkeit den basischesten Metallen an; sie bilden mit Sauerstoff kräftige Basen und gehen mit den Chloroiden Verbindungen ein, welche den Haloidsalzen der positivsten Metalle ähnlich sind. Das Kakodyl z. B. ist eine Verbindung der Art (vgl. d. A.); es ist Arsendimethyl = $As2C^2H^3$, welches mit 1 Aeq. Sauerstoff das starkbasische Kakodyloxyd = $AsMe^2,O$ oder KdO. mit 3 Aeq. Sauerstoff die Kakodylsäure = $AsMe^2,O^3$ oder $KdO^3$ bildet. Ausserdem giebt es noch ein Arsentetramethyl oder Arsenmethylium = $AsMe^4$, welches mit Sauerstoff und Wasser Arsenmethyliumoxydhydrat = $AsMe^4O,HO$ liefert. — Mit Antimon verbindet sich Methyl zu Antimontrimethyl und Antimontetramethyl oder Antimonmethylium, mit Zinn zu Stannmethyl und Stanndimethyl, mit Quecksilber zu Quecksilbermethyl. Noch zahlreicher sind die bis jetzt bekannten Aethylverbindungen derselben Art. Alle diese Verbindungen werden mehrentheils gewonnen, indem man Legirungen des betreffenden Metalls mit Natrium auf die Iodverbindung des Aetherradicals einwirken lässt (Löwig). Sie sind sehr oxy-

dirbar und entzünden sich zuweilen schon, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen.

Unter den metallhaltigen Verbindungen der Aetherradicale sind ganz besonders die zinkischen von grossem Interresse, insofern sie vor allen anderen sich zur Isolirung der Aetherradicale selbst, als auch zu deren weiterer Uebertragung auf andere Metalle eignen. Von diesen Verbindungen sind zunächst das Zinkmethyl = $ZnC^2H^3$, das Zinkäthyl = $ZnC^4H^5$ und das Zinkamyl = $ZnC^{10}H^{11}$ von Frankland dargestellt worden durch Erhitzen der Iodäthere mit Zink in verschlossenen Glasröhren bei Temperaturen zwischen 150 und 180° C., und bei Gegenwart von viel Aether als Lösungs- und Verdünnungsmittel des Iodäthers. Das Zinkäthyl, dessen wichtigste Eigenschaften und chemische Reactionen beispielsweise hier näher mitgetheilt werden sollen, ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, sehr unangenehmem Geruche, erstarrt noch nicht bei — 22°, siedet bei 118°, besitzt bei + 18° ein spec. Gew. = 1,182. Der Luft ausgesetzt, stösst das Zinkäthyl dicke weisse Dämpfe aus, welche sich entzünden. Die Flamme zeigt einen grün gefärbten Saum; ein hineingehaltener Glasstab bedeckt sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge von metallischem Zink. Es ist mit Aether in jedem Verhältnisse mischbar; durch Weingeist, ebenso durch Wasser wird es zersetzt. Letzteres liefert damit Zinkoxydhydrat und Aethylhydrür, nämlich $ZnC^4H^5 + 2HO = ZnOHO + H.C^4H^5$, aus welchem letztern durch Einwirkung von Chlor Aethylchlorür erzeugt werden kann, das durch Kalihydrat wiederum in Aethylalkohol übergeführt wird. — Wird die ätherische Lösung mit einem Ueberschuss von Iodäthyl erhitzt, so entsteht Iodzink und freies Aethyl (nämlich: AeI + AeZn = ZnI + 2Ae). Dem beschränkten Zutritte der Luft ausgesetzt, entsteht darin ein weisser Niederschlag, welcher $ZnO,C^4H^5O$ ist, und mit Wasser in Berührung in Weingeist und Zinkoxydhydrat sich umwandelt. Schwefel wird von der erwärmten ätherischen Lösung des Zinkäthyls aufgenommen unter Bildung von Zinkäthylsulfür oder Zinkäthylmercaptid = ZnS,AeS. Chlor, Brom, Iod zersetzen das Zinkäthyl unter Feuererscheinung; lässt man aber dieselben verdünnt zutreten, so entstehen Chlor-, Brom- oder Iodzink, und Chlor-, Brom- oder Iodäthyl, und es verhält sich somit das Zinkäthyl nicht als Radical, wie letzteres mit den Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen der Fall ist.

*Die zinkischen Aetherradicale dienen zur Isolirung der Aetherradicale.*

Zinkäthyl mit Siliciumchlorid erwärmt, giebt Chlorzink und Siliciumäthyl = $SiAe^3$. Zinkäthyl und Quecksilberchlorid geben Chlorzink und Mercuräthyl*) = HgAe. Zinkäthyl und Chlorblei geben Chlorzink, metallisches Blei und Plumbäthyl = $PbAe^2$. Lässt man Natrium auf ein Uebermaass von Zinkäthyl einwirken, so wird Zink abgeschieden und es entsteht eine krystallisirbare Verbindung, Zinkäthyl mit Natriumäthyl = 2ZnAe,NaAe, welche der Luft ausgesetzt unter Explosion sich entzündet. — Wie Zink, so verhält sich auch Magnesium den Iodätheren gegenüber, und dem Zinkäthyl entspricht z. B. ein Magnesiumäthyl, welches auch ein ähnliches Verhalten darbietet. Aluminum liefert unter gleichen Verhältnissen Aluminium-Aethyljodür = $Al^2 3AeI$.

*Ueberführung des Zinkäthyls in andere Metall-Aethyle.*

*) Das Mercur- oder Quecksilberäthyl, dessen Verbindung mit Quecksilberchlorid (§ 110 am Schlusse) in neuerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung gekommen, stellt man nach den Erfahrungen von Frankland und Duppa am bequemsten dar durch Einwirkung von Natriumamalgam (1 Natrium auf 500 Quecksilber) auf Iodäthyl unter Vermittelung von Essigäther (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 130, S. 109). — Es ist eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, fast 2½ mal schwerer als Wasser, bei + 159° C. siedend, mit Aether in allen Verhältnissen mischbar, in Weingeist nur wenig, in Wasser gar nicht löslich. Sie entzündet sich leicht und verbrennt mit einer leuchtenden etwas rauchigen Flamme unter Ausstossen von Quecksilberdämpfen.

§ 145. Folgende Aethere und ätherische Flüssigkeiten sind mehr oder weniger Gegenstände der pharmaceutischen Praxis.

1. Weinäther. Der Weinäther, auch kurzweg Aether (*Aether purus*), ehemals fälschlich Schwefeläther (*Aether sulfuricus*)*) genannt, ist in praktischer wie in theoretischer Beziehung bei weitem die wichtigste Aetherart. Er ist nächst Wasser und Weingeist eines der am allgemeinsten angewandten Lösungsmittel, auch an und für sich ein sehr wichtiger Arzneikörper. Mehr als irgend eine

*Aether purus.*

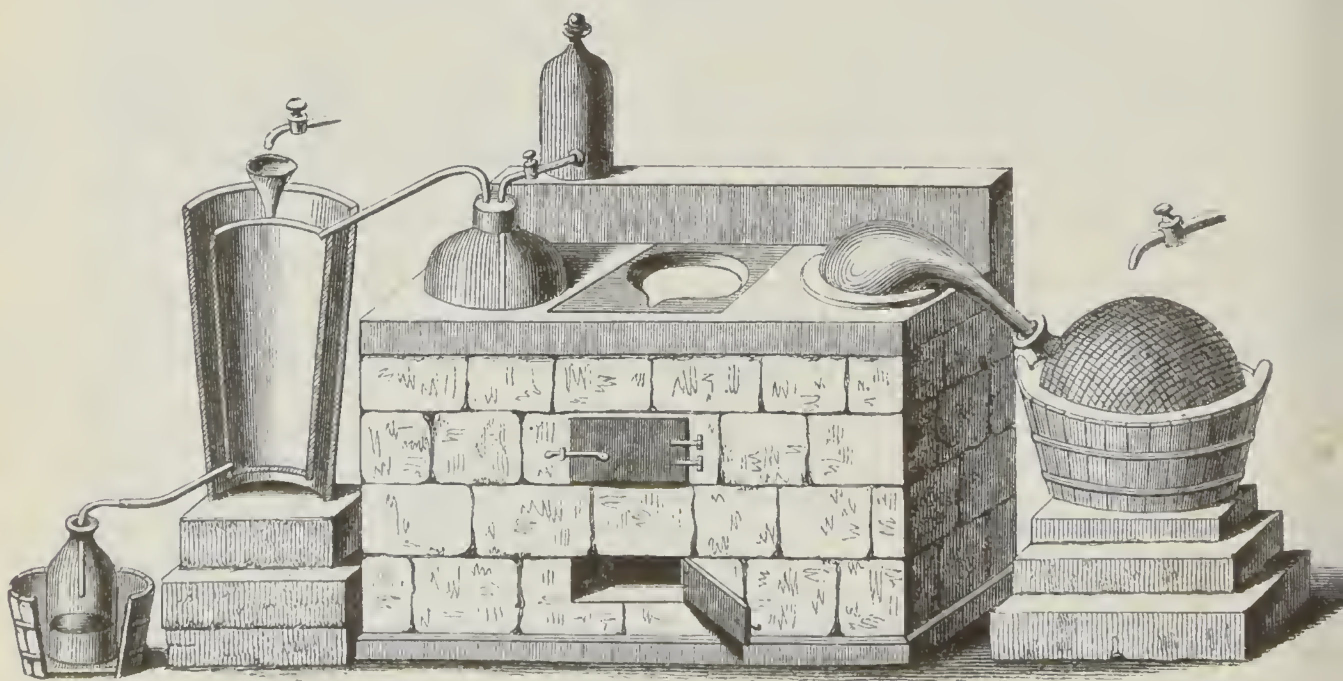
andere organische Verbindung ist der Weinäther Gegenstand der Forschungen der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen, und es knüpfen sich an die ausserordentlich zahlreichen Arbeiten, welche behufs der Ermittelung des Vorgangs seiner Entstehung und seiner chemischen Verhältnisse unternommen worden sind, die wichtigsten und folgenreichsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie.

*) *Aether sulfuricus* bedeutet nämlich nach dem Principe der gegenwärtigen chemischen Nomenclatur so viel als Schwefelsäureäther oder schwefelsaures Aethyloxyd, ähnlich wie *Aether aceticus* Essigsäureäther oder essigsaures Aethyloxyd ausdrückt. Ersterer ist aber, wie hieraus hervorgeht, etwas ganz anderes als reiner Aether. Das schwefelsaure Aethyloxyd wird neben Aetherschwefelsäure in grosser Menge gebildet, wenn man die beim Erhitzen von rauchender Schwefelsäure sich entwickelnden Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch reinen Weingeist oder reinen Aether absorbiren lässt. Es ist eine neutrale, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche mit Wasser erwärmt in Weingeist, Schwefelsäure und Isäthionsäure sich umwandelt. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^4H^5OSO^3$ oder $AeOSO^3$. (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 66, S. 117.)

Darstellung des reinen Aethers.

Der Weinäther wird in grossem Maassstabe auf sehr einfache Weise bereitet. Ein Gemenge aus vier Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Weingeist von 85 bis 90 % Weingeistgehalt wird in einem Destillirapparate aus Kupfer, Blei oder Glas zum Sieden gebracht, was bei etwa 140° C. eintritt, darauf in die siedende Mischung in einem dünnen Strahle fortdauernd von demselben Weingeiste einfliessen gelassen und das Sieden dabei ununterbrochen unterhalten. In pharmaceutischen Laboratorien gebraucht man am zweckmässigsten einen gläsernen Kolben mit kurzem und weitem Halse, auf dessen Mündung ein dreifachtubulirter, helmförmiger, aus Kupfer gefertigter Aufsatz mittelst Leinmehlkittes luftdicht auflutirt ist, dessen Abzugsrohr in ein mit kaltem Wasser umgebenes Kühlrohr aus Blei oder Zinn einmündet. Der eine Tubus des Helms ist zur Aufnahme des Zuflussrohrs, der andere zur Aufnahme eines bis in

Fig. 89.



die Mischung tauchenden Thermometers bestimmt. Die Operation wird so lange unterhalten, bis die zur Verwendung bestimmte Weingeistmenge verbraucht ist, und man hat dabei nur darauf zu sehen, den Weingeistzufluss so zu reguliren, dass der Siedepunkt möglichst wenig von 140° C. sich entferne oder, was auf dasselbe herauskommt, dass das ursprüngliche Niveau der siedenden Flüssigkeit immer dasselbe bleibe (vgl. Fig. 89).

Reinigung des Aethers.

Das gewonnene Destillat, aus Aether, Wasser und unverändertem Weingeiste bestehend, nicht selten aber auch schwefelige Säure und sogenanntes Weinöl enthaltend, wird in dem S. 67 beschriebenen Cylinder mit $\frac{1}{3}$ dem Volum nach dünner Kalkmilch vermischt und aus dem Wasserbade $\frac{1}{3}$ abdestillirt. Dieses Destillat zeigt bei $17\frac{1}{2}^0$ C. ein spec. Gew. zwischen 0,725 und 0,730 und ist als ein zu allen pharmaceutischen Zwecken tauglicher Aether zu betrachten. Nach Hinwegnahme dieses Destillats wird die Destillation weiter fortgesetzt, so lange als noch etwas geistiges übergeht, dabei aber dieses Destillat in zwei Theile fractionirt. Die erste Portion wird zuerst allein in den wohlgereinigten Cylinder zurückgegeben, etwas staubigtrockenes Chlorcalcium zugesetzt und die Hälfte abdestillirt. Diese zeigt ein spec. Gew. zwischen 0,810 und 0,815 und kann als Aetherweingeist verbraucht werden. Hierauf wird die zweite Portion, welche kaum Aether enthält, durch den Tubus des Helms zu dem in dem Cylinder befindlichen Reste gegossen und mit der Destillation fortgefahren, so lange als noch Weingeist abdestillirt, das Destillat aber gleichfalls fractionirt, die erste Portion als hinreichend starker Weingeist von Neuem zur Aetherverbindung oder anderen Zwecken verwandt, die zweite für sich aufbewahrt, bis eine zur Concentration hinreichende Menge sich aufgesammelt hat.

Weinöl.

Das Auftreten von schwefeliger Säure findet statt, wenn die Mischung sich so weit concentrirt, dass der Siedepunkt bis $150^0$ und darüber steigt, und gleichzeitig findet sich auch in dem Destillat unterhalb der Wasserschicht ein schwerer öliger Körper vor, welcher eben das ist, was man gewöhnlich mit dem Namen schweres Weinöl bezeichnet. In reichlicher Menge wird derselbe Körper gewonnen, wenn gut getrocknetes ätherschwefelsaures Kali, mit seinem gleichen Gewichte frisch gebrannten Kalks gemengt, bei nicht sehr hoher Temperatur destillirt wird (Liebig). Liebig fand diesen Körper in den Verhältnissen $C^8H^9O2SO^3$ zusammengesetzt, was dafür spricht, dass derselbe Aether-Schwefelsäure sei, dessen basisches Wasser durch die Verbindung $C^4H^4$ substituirt ist, und eben in Folge dieses Mangels an basischem Wasser in Wasser unlöslich und neutral sich verhält. Mit Wasser erwärmt zerfällt dieses schwere Weinöl in sich lösende Aetherschwefelsäure und sich abscheidendes sogenanntes leichtes Weinöl oder Aetherol ($C^4H^4$). Bei starker Abkühlung scheidet sich aus diesem Aetherol ein fester Körper krystallinisch ab, welcher wie das Aetherol zusammengesetzt ist, und Aetherin oder auch Weinölcampher genannt wird.

Eigenschaften des Aethers.

Wasser- und weingeistfreier Weinäther ist eine farblose, höchst subtile, neutrale Flüssigkeit von sehr durchdringendem, angenehmem Geruche und brennendem, hintennach kühlendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,720 bei + $15^0$ C., siedet zwischen + 34 und $35^0$ C., erstarrt erst weit unter $45^0$ C. (officineller Aether, welcher stets einige Procente an Wasser und Weingeist zurückhält, zeigt selbstverständlich in allen diesen Beziehungen einige Abweichungen: das spec. Gew. schwankt zwischen 0,725 und 0,728 bei $15^0$ C., der Siedepunct zwischen + 36 und + $38^0$ C., der Erstarrungspunct zwischen — 40 und — $45^0$ C.). Aether ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender russender Flamme; sein Dampf giebt mit Luft gemengt eine bei Annäherung einer brennenden Kerze heftig explodirende Mischung. Aether muss daher aus diesem Grunde mit der grössten Vorsicht gehandhabt und bei Bereitung wie bei Aufbewahrung die Annäherung eines brennenden Körpers auf das Sorgfältigste vermieden werden. — Mit Weingeist ist der Aether in jedem Verhältnisse mischbar; eine Mischung aus 1 Gewichtstheil Aether und 3 Gewichtstheilen höchst rectificirtem Weingeist führt in der deutschen Pharmakopöe den Namen *Spiritus aethereus,* in der österreichischen *Spiritus Aetheris;* richtiger würde jedenfalls sein *Aether spirituosus*. Nach den Versuchen von Mohr ist 1 Gewichtstheil Aether in 18,8 bis 19,7 Gewichtstheilen Wasser löslich, und umgekehrt nehmen 36 Theile Aether 1 Theil Wasser auf. — Werden in einen schmalen graduirten Cylinder (sogenannten Aetherprobircylinder) gleiche Volume reines Wasser und Aether gegeben, der Cylinder durch Aufdrücken des Daumens geschlossen, geschüttelt und dann eine kurze Weile ruhen gelassen, so zeigt der Aether eine Volumabnahme um höchstens $\frac{1}{10}$, das Wasser dagegen eine Zunahme um ebensoviel, was darauf beruht, dass, wie schon erwähnt, ein Theil des Aethers in das Wasser, ein geringerer Theil des letztern aber in den Aether übergegangen ist. Eine bedeutendere Volumverminderung würde auf einen übermässigen Weingeistgehalt des fraglichen Aethers hinweisen, was sich auch schon durch ein höheres spec. Gew. zu erkennen gegeben haben

würde. Behufs weiterer Prüfung giesst man den Inhalt des Cylinders in ein kleines flaches Schälchen aus und lässt den Aether verdunsten — der wässerige Rückstand darf Lackmuspapier nicht röthen, auch keine irisirende Oberfläche darbieten, was auf Fusel- oder Weinölgehalt hinweisen würde.

Versüsster Salpetergeist,

2. Aethyl-Salpeteräther. Die Salpetersäure und die salpeterige Säure gehen auf mittelbarem Wege mit dem Aethyloxyd Verbindungen ein. Das salpetersaure Aethyloxyd (*Aether aethylo-nitricus*) = $AeONO^5$ ist eine Entdeckung neuerer Zeit und zuerst von Millon dargestellt worden. Das salpetrigsaure Aethyloxyd (*Aether aethylo-nitrosus*) = $AeO,NO^3$ dagegen ist schon lange bekannt und wurde von jeher unter dem Namen Salpeteräther, Salpeternaphtha begriffen. Keine von beiden Verbindungen ist im reinen Zustande officinell, doch macht die letztere den wesentlichen Bestandtheil des sogenannten versüssten Salpetergeistes (*Spiritus Nitri dulcis, Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus aetheris nitrosi*)*) aus. Dieses letztere officinelle Präparat wird am zweckmässigsten nach folgender im Principe von Feldhaus (Arch. d. Pharm. B. 152) angegebenen Methode bereitet:

dessen Bereitung

Man giebt in einen Destillirkolben mit flachem Boden und solchem räumlichen Gehalt, dass derselbe nur bis etwa ⅔ von der gesammten aufzunehmenden Flüssigkeit angefüllt wird, zunächst 1 Gewth. (z. B. 100 Grm.) alkoholisirten Weingeist (spec. Gew. = 0,810 bei + 15° C.), darauf behutsam, aber doch ziemlich rasch hintereinander und unter fortdauerndem Schütteln gleichviel concentrirte Schwefelsäure, verschliesst darauf den Kolben mit einem Korke und stellt denselben über Nacht bei Seite. Nach Verfluss dieser Zeit wird nachein ein gleiches Volum reines Wasser hinzugegeben, der Kolben in eine leere Porcellan- oder Kupferschaale gestellt und auf einem Gestelle mit metallenen Ringen in zweckmässiger Weise befestigt. Man verschliesst hierauf den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel; durch die eine Oeffnung ist eine Trichterröhre mit Hahn eingelassen, welche etwas unter der Oberfläche der Flüssigkeit ausmündet, durch die andere der bald unterhalb des Stöpsels ausmündende kürzere Schenkel eines dreischenkligen Dampfabführungsrohrs, dessen längerer verticaler Schenkel in eine Flasche, worin 6 Gewth. (600 Grm.) alkoholisirten Weingeistes enthalten, reicht und ein wenig in letztern taucht. Die Flasche selbst wird mit kaltem Wasser umgeben. Nachdem alles in der beschriebenen Weise vorgerichtet, lässt man eine mittlerweile bereitete und geklärte Lösung von 1 Gewth. (100 Grm.) geschmolzenen salpetrigsauren Kalis (*Kali nitrosum purum* des Handels) in doppelt so viel Wasser durch die Trichterröhre in sehr dünnem Strahle (was eben mittelst des Hahnes sehr leicht regulirt werden kann) einfliessen. Die Entwickelung von gasigem salpetrigsaurem Aethyloxyd geht alsbald vor sich, und dieses wird vom Weingeist schnell aufgenommen (die Lösung ist specif. schwerer als der Weingeist und sinkt nach unten, daher ein tiefes Eintauchen der Röhre nicht nothwendig). Sobald alle Salzlösung abgeflossen und die Dampfentwickelung langsam zu werden beginnt, giesst man etwas warmes Wasser in die Schaale, worin der Destillirkolben steht, und treibt auf diese Weise den Rest des salpetrigsauren Aethers aus. Das Präparat ist nun fertig und bedarf keiner Rectification. Es ist eine klare Flüssigkeit mit einem Stich in das Gelbliche, von angenehmem, Borsdorfer Aepfeln ähnlichem, ätherisch-geistigem Geruche, Lackmuspapier augenblicklich nicht röthend, beim Zusatze von Eisenchlorürlösung sich dunkel färbend. Das spec. Gew. ist zwischen 0,820 und 0,825.**) — Soll der Gehalt an salpetrigsaurem Aethyloxyd quantitativ festgestellt werden, so kann es folgendermaassen geschehen: Man wägt in einem Kölbchen mit gut passendem Korkpfropfen, worin bereits 12—15 Decigrm. reines Kalihydrat eingetragen worden sind, 100 Decigrm. des fraglichen Präparats ab, verschliesst das Gläschen, befördert durch behutsames Bewegen die Lösung des Kalis, lässt dann stehen, bis aller Geruch nach Aether

und quantitative Prüfung.

*) Nicht zu verwechseln mit *Acidum nitricum alcoolisatum* Ph. Gall., welches ganz einfach bereitet wird durch behutsames Zusammenmischen von 1 Gewth. reiner Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. und 3 Gewth. Weingeist von 90 %. Das die Mischung enthaltende Gefäss soll drei Tage hindurch öfters geöffnet, um den auftretenden gasigen Producten den Ausgang zu gestatten, und die Mischung dann zum Gebrauche aufbewahrt werden.

verschwunden, giesst hierauf in ein Becherglas aus, verdünnt mit Wasser und lässt den Weingeist verdunsten. Sobald dies geschehen, säuert man mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalte so lange zu, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Die verbrauchte Menge des übermangansauren Kalis in Decigrm. ausgedrückt und mit 1,18 multiplicirt giebt als Product die Menge vorhanden gewesenen Aethyloxyds (nämlich: *α.* $\overbrace{5AeONO^3}^{375} + 5KOHO = 5AeOHO + 5KONO^3$. *β.* $5KONO^3 + 6HOSO^3$ in Wasser $+ \overbrace{2KOMn^2O^7}^{317} = 5KONO^5 + 2KOSO^3 + 4MnOSO^3 +$ Wasser. Demnach $\frac{375}{317} = 1,18$, somit x $KOMn^2O^7 \times 1,18 =$ x $AeONO^3$). — Der reine salpetrige Aether hat ein spec. Gewicht = 0,950, siedet schon bei $16\frac{1}{2}^0$ C., bedarf über 40 Th. Wasser zur Lösung und wird davon bald zersetzt. Schwefelwasserstoff erzeugt damit Weingeist, Wasser, Ammoniak, und Schwefel wird abgeschieden. Er ist isomer (heteromer) mit Amido-Essigsäurehydrat oder Glycocoll ($HO, C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^3$). — Der Salpetersäureäther ist schwerer als Wasser (1,12), siedet erst bei $80^0$ C., explodirt leicht in höherer Temperatur, giebt mit Ammoniak salpetersaures Salz und Aethylamin, nämlich: $C^4H^5O,NO^5 + 2NH^3 = NH^4O,NO^5 + N^{H^2}_{C^4H^5}$

**) Das obige Verfahren stimmt im Princips mit dem in der 5. Ausg. des Chem. Apothekerb. angegebenen überein, ist aber in der Ausführung noch bequemer, auch wird dabei Weingeist gespart. — Nach dem viel complicirteren Verfahren der Ph. Germ. 1872 wird ein Präparat gewonnen, dessen Gehalt an salpetrigsaurem Aethyloxyd bei wiederholter Ausführung nicht allein sehr schwankt, häufig auch sehr gering ausfällt, wie leicht mittelst Eisenchlorürlösung erkannt werden kann. Der schwache ätherische Geruch desselben rührt wesentlich von einem geringen Gehalt an ätherischen Nebenproducten (Aldehyd, Acetal) her; auch bedingt das hohe spec. Gew., durch übermässigen Wassergehalt veranlasst, ein baldiges Sauerwerden des Präparats.

---

In neuerer Zeit ist auch der salpetrigsaure Amyläther (*Aether amylonitrosus* = $C^{10}H^{11}O,NO^3$), kurzweg auch Amylnitrit genannt, in arzneiliche Anwendung gekommen. Derselbe wird ebenfalls am bequemsten unter Anwendung von salpetrigsaurem Kali bereitet, wobei man folgendermaassen verfährt: Man giebt in einen Setzkolben von passendem räumlichen Inhalt 10 Gewth. reinen Amylalkohol (vgl. S. 266), fügt dazu langsam unter Umschütteln und Vermeidung von Erhitzung, durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser, 12 Gewth. reine conc. Schwefelsäure und stellt schliesslich den Kolben durch 24 Stunden bei Seite. Mittlerweile bereitet man eine Lösung von 10 Gewth. salpetrigsauren Kalis in der doppelten Menge Wasser, lässt absetzen, trägt die klare Flüssigkeit allmälig und unter Umschütteln in die erstere Mischung ein und stellt das Ganze lose verschlossen abermals durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit giebt man das Ganze in einen mit Hahn versehenen Scheidetrichter, lässt die wässerige saure Flüssigkeit von aufschwimmendem Aether abfliessen, giebt letztere in ein Glas, worin etwas Wasser enthalten ist, fügt, unter Umschütteln, tropfenweise Kalilösung hinzu, bis alle saure Reaction verschwunden, scheidet abermals von der wässerigen Flüssigkeit ab, süsst die ätherische Flüssigkeit mit reinem Wasser aus, lässt dann dieselbe in einem verschlossenen Gefässe eine Zeitlang über Stücken geschmolzenen Chlorcalciums stehen und rectificirt schliesslich aus einer tubulirten Retorte im Wasserbade mit gut abgekühlter Vorlage. Amylnitrit.

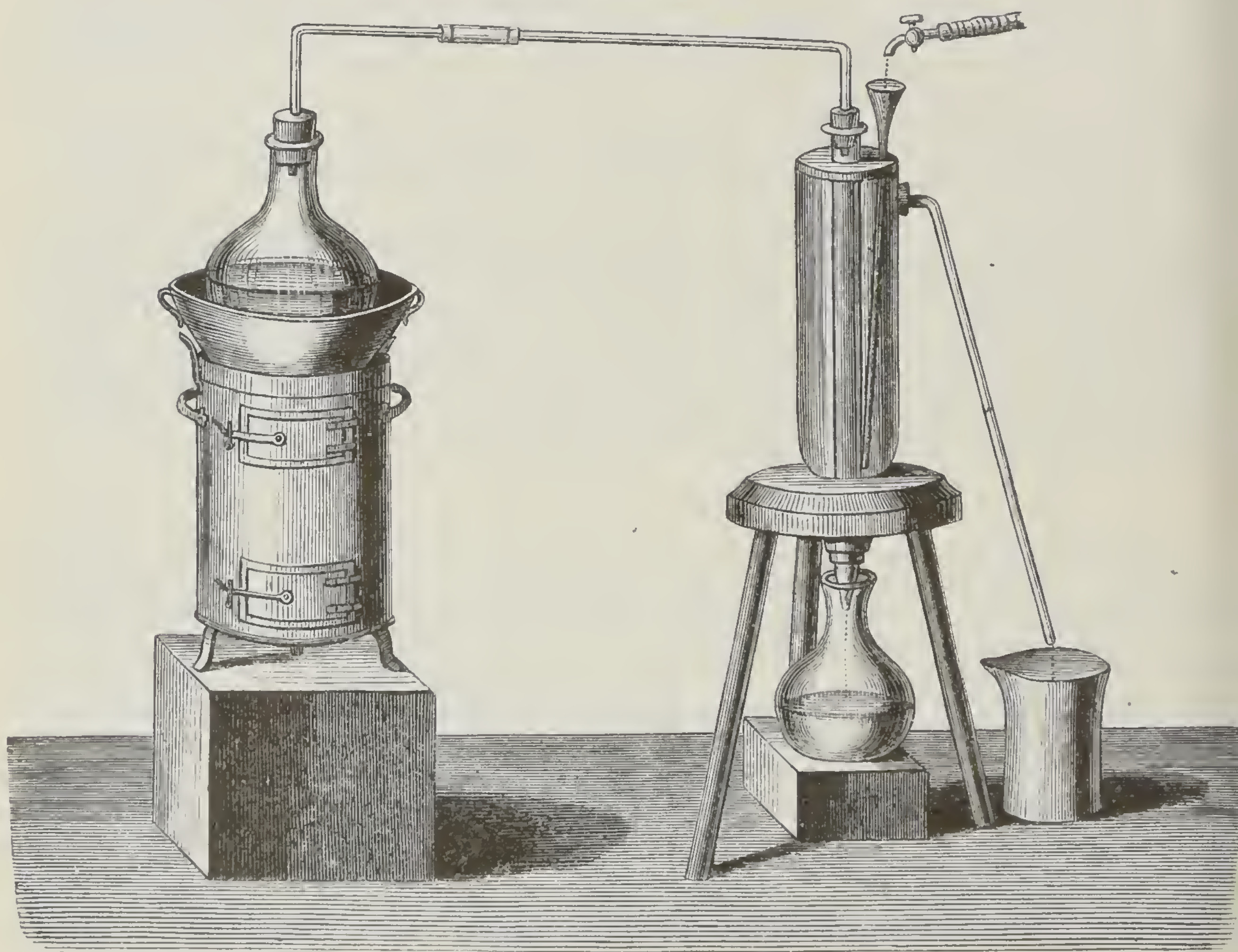
Das Präparat erscheint als eine blassgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch, einem spec. Gew. nahehin = 0,9, siedet bei + $96^0$ C., ist mit Weingeist und Aether, nicht aber mit Wasser mischbar, giebt auf ein Gemisch aus Eisenchlorürlösung und Salzsäure getröpfelt an der Scheidegränze beider Flüssigkeiten eine braune Färbung.

3. Aethyl-Essigäther oder essigsaures Aethyloxyd = $C^4H^5O,C^4H^3O^3$ oder AeO, Ac, gewöhnlich kurzweg Essigäther (*Aether aceticus, Aether aethyloaceticus*) genannt, wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmässigsten *Aether aceticus.*

folgendermaassen bereitet: Man wägt in einem passenden Destillirkolben 3 Gewichtstheile alkoholisirten Weingeist (0,810) ab, fügt dazu behutsam und unter Umschütteln, jedoch hinter einander, zunächst ebensoviel dem Gewichte nach concentrirte Schwefelsäure (englische Schwefelsäure von 1,830—1,835) und darauf, während die Mischung noch warm ist, 7 Gewichtstheile Essigsäure von 40 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,06 bei 15° C.), welche gegenwärtig Handelsartikel ist. Man verschliesst den Kolben, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann aus dem Sandbade bei gelindem Feuer oder auch aus dem Wasserbade mit Anwendung des Mitscherlich'schen Kühlers $4\frac{3}{4}$—5 Gewichtstheile ab. Der Rückstand im Kolben ist verdünnte Schwefelsäure und kann als solche, so z. B. zur Bereitung von schwefelsaurem Eisenoxydul, verbraucht werden. — Befindet man sich zur Zeit nicht im Besitze von Essigsäure von der angegebenen Stärke, so kann man auch

Essig-Aether.

Fig. 90.



krystallisirtes essigsaures Natron benutzen, doch wendet man in solchem Falle nicht 7 Theile, sondern 8 Theile davon an, vermischt den Weingeist, anstatt mit 3, mit 5 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und trägt das Salz in die erkaltete Mischung ein. Die Destillation wird wie im Vorhergehenden ausgeführt, doch besser aus dem Chlorcalciumbade (eine Lösung von rohem trockenem Chlorcalcium in 4 Th. Wasser), dessen während des Kochens abdunstendes Wasser von Zeit zu Zeit durch Nachgiessen von heissem Wasser ergänzt wird. Der Rückstand im Kolben ist schwefelsaures Natron mit Ueberschuss an Säure, welches in pharmaceutischen Laboratorien keine Verwendung findet, daher weggethan wird.

Reinigung des rohen Essig-Aethers.

Der auf die eine oder die andere Art gewonnene rohe Essigäther wird in einem passenden Gefässe (Setzkolben oder Flasche) mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, dazu unter Umschütteln in kleinen Portionen verdünnte Aetznatronlauge zugefügt, bis alle saure Reaction verschwunden und sogar eine schwache

alkalische eingetreten ist. Man lässt dann den Aether sich abscheiden, trennt ihn auf eine zweckmässige Weise (Heber, Scheidetrichter) von der unterhalb befindlichen wässerigen Flüssigkeit und überfüllt ihn in einen passenden Destillirkolben mit flachem Boden. Man fügt allmälig und unter Umschütteln den vierten bis den dritten Theil dem Gewichte nach staubigtrockenes essigsaures Natron hinzu, verbindet den Kolben in vorhergehender Weise mit dem Mitscherlich'schen Kühler und rectificirt aus dem Wasserbade, bis etwa 4—4½ Gewichtstheile übergegangen sind. Man nimmt das Destillat hinweg, giesst aus, setzt den Recipienten wieder unter und lässt den Kolben erkalten. Ist dies geschehen, so giesst man das früher gewonnene schwach alkalische Waschwasser in den Kolben über und erwärmt von Neuem so lange, als noch geistiges übergeht. Dieses letztere Destillat kann bis zur nächsten Bereitung aufbewahrt oder zu *Spiritus acetico-aethereus* verwandt werden. Die rückständige Salzlösung im Kolben wird durch Eindampfen in einem blanken eisernen Kessel von Neuem in staubigtrockenes Salz verwandelt und zu späterer gleicher Verwendung benutzt.

Aetiologie des Vorganges.

Der Vorgang bei der im Vorhergehenden beschriebenen Erzeugung von Essigäther beruht lediglich in einer Wechselzersetzung zwischen dem in der weingeistigen Schwefelsäuremischung enthaltenen sauren schwefelsauren Aethyloxyd und der wässerigen Essigsäure; es entsteht gewässertere Schwefelsäure und essigsaures Aethyloxyd. Die wässerige Essigsäure selbst kann den Weingeist unmittelbar nicht ätherificiren, wohl aber thut es Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäurehydrat. Die Rectification mit staubigtrockenem essigsauren Natron hat die Entfernung allen Wassers zum Zwecke, dessen Anwesenheit im Essigäther mit der Zeit ein Sauerwerden desselben herbeiführen kann.

Eigenschaften

Der reine Essigäther ist eine klare, farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem angenehmen Geruche, siedet bei 74° C., besitzt ein spec. Gew. = 0,900 bis 0,904 bei 15° und 0,91 bei 0°, ist mit Aether und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht aber mit Wasser, welches zu gleichen Volumtheilen damit geschüttelt nur den 10. Theil zum Verschwinden bringt, und dem Gewichte nach nur $^1/_{12}$ davon auflöst. Die Lösung ist augenblicklich neutral, erlangt aber bald eine saure Reaction. Die relative Reinheit des Essigäthers, d. h. dessen absoluter Gehalt an reinem essigsauren Aethyloxyd kann übrigens weder aus dem specifischen Gewichte, noch aus dem Siedepunkte, noch endlich aus dem Verhalten zu Wasser, sondern nur auf quantitativ-analytischem Wege mit Genauigkeit festgestellt werden, obwohl allerdings für die Praxis obige Data in ihrer Gesammtheit ausreichen. Die analytische Untersuchung geschieht nöthigenfalls am einfachsten nach der hierzu von Feldhaus angegebenen Methode, welche im Wesentlichen in Folgendem besteht: Man bringt etwa 48 Grane (oder 3 Grm.) reinen krystallisirten Aetzbaryt in ein mit einem gut schliessenden Stöpsel versehenes Glas, welches etwa 14 Drachmen (oder 60 K.-C.) Wasser fasst, füllt es so weit mit reinem Wasser an, dass noch für den Essigäther Raum bleibt, setzt den Stöpsel auf und tarirt. Nach wiederabgenommenem Stöpsel giebt man nun etwa 16 Grane (1 Grm.) des zu prüfenden Essigäthers hinzu, verschliesst gut, wägt wieder genau und erfährt aus der Gewichtszunahme genau die angewandte Quantität von Essigäther. Dann wird der Stöpsel festgebunden, das Glas unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt oder in heisses Wasser getaucht und nach einigen Stunden erkalten gelassen. Beim Oeffnen des Gefässes muss der Geruch nach Aether vollständig verschwunden sein, jedenfalls müsste die Digestion noch eine Zeit lang fortgesetzt werden. Der Inhalt des Glases wird hierauf in ein Becherglas entleert, das Glas gut nachgespült, darauf Kohlensäuregas eingeleitet, bis alle alkalische Reaction verschwunden, das trübe Gemisch dann erwärmt, filtrirt, das Filter wohl ausgesüsst und das gesammte Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet, gewogen und durch Division des Gewichts mit 1,32 (Product aus 88 in 116) die entsprechende Menge Essigäthers erkannt.

und Prüfung.

Der Essigäther ist isomer (heteromer) mit Buttersäurehydrat ($HO,C^8H^7O^3$) und propionsaurem Methyloxyd ($C^2H^3O,C^6H^5O^3$), und polymer mit Acetaldehyd ($C^4H^4O^2$) und dessen Homöomeren (Elaldehyd, Metaldehyd und Paraldehyd).

Ameisenäther.

4. Aethyl-Ameisenäther oder ameisensaures Aethyloxyd (*Aether aethylo-formicus*) = $C^4H^5O,C^2HO^3$, auch kurzweg Ameisenäther genannt, wird am besten auf indirectem Wege nach dem von Löwig angegebenen Verfahren bereitet. Man übergiesst in einem passenden Destillirkolben (Fig. 90) mit flachem Boden und kurzem Halse 6 Gewichtstheile entwässertes Kleesäurehydrat mit 4 Gewichtstheilen käuflichem absoluten Weingeist, verschliesst den Kolben und lässt durch 24 Stunden unter öfterm Umschütteln in mässiger Wärme stehen. verbindet dann den Kolben mittelst eines doppelttubulirten Stöpsels, durch dessen einen Tubus ein hochgrädiger Thermometer eingelassen ist, so dass der untere Theil bis in die Flüssigkeit reicht, in zweckmässiger Weise mit einem Mitscherlich-schen Kühler und Vorlage, welche letztere jedoch nicht lutirt wird. Man unterwirft dann den Inhalt der Destillation aus dem Sandbade. Sowie die Temperatur des Inhalts auf 135 bis 140° C. gestiegen, zerfällt der wesentlich aus Aetheroxalsäure (saures oxalsaures Aethyloxyd) bestehende Inhalt des Kolbens in Kohlensäure und Ameisenäther (nämlich: $AeOHO2C^2O^3 = 2CO^2 + AeO, C^2HO^3$). Die Kohlensäure entweicht, der Ameisenäther sammelt sich in der Vorlage. Wenn die Temperatur auf 160° gestiegen ist, hört die Bildung von Ameisenäther auf und der Rückstand im Kolben besteht fast nur noch aus Oxaläther, welchen man durch Umgiessen in eine tubulirte Retorte und weitere Destillation gewinnen kann, da wegen dessen hohen Siedepunkts (180°) die Destillation aus dem ersteren Destillirapparate nur schwierig vor sich geht. Bedarf man übrigens des Oxaläthers nicht, so kann man denselben noch weiter in Ameisenäther überführen, indem man, nachdem der Kolben erkaltet ist, von Neuem 2 Gewichtstheile entwässerte Kleesäure zufügt und dann mit eingesetztem Thermometer weiter destillirt. — Der also gewonnene Ameisenäther enthält stets geringe Mengen von Kohlensäureäther und von Oxaläther beigemischt. Durch eine fractionirte Destillation aus dem Wasserbade kann derselbe aber leicht von beiden getrennt werden, denn der Ameisenäther siedet bei 56°, der Kohlensäureäther aber erst bei 125°, und der Oxaläther, wie schon erwähnt, bei 180°.

Bereitung des verdünnten Ameisen-Aethers nach Wöhler.

Wenn es nicht um die Gewinnung von absolutem, sondern von verdünntem Ameisenäther zu thun ist, wie er als Zusatz zum gereinigten Spiritus benutzt wird, um letzterm einen franzbranntweinartigen Geruch zu ertheilen, so stellt man solchen nach dem von Wöhler angegebenen Verfahren dar: Man vermischt in einem geräumigen Topfe 3 Pfd. höchstrectificirten Weingeist vorsichtig, jedoch ohne eine mässige Erwärmung zu vermeiden, mit $4^1/_2$ Pfd. englischer Schwefelsäure, lässt erkalten, fügt dann 2 Pfd. Wasser zu und trägt dann allmälig unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Rührstabe ein inniges Gemisch aus 1 Pfd. Stärke und 5 Pfd. feingepulvertem gutem Braunstein ein. Wenn alles Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure aufgehört, hört man mit dem Umrühren auf, bedeckt das Gefäss gut, lässt absetzen, giesst dann die Flüssigkeit in den Cylinder des S. 67 beschriebenen Destillirapparats ab und destillirt aus dem Wasserbade, so lange als noch Geistiges übergeht. Das Destillat, welches durch freie Ameisensäure sauer reagirt, wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt, abermals aus dem Wasserbade rectificirt und das neutrale Destillat endlich durch nochmalige Rectification über staubigtrockenem Chlorcalcium möglichst entwässert. Das Destillat ist weingeisthaltiger Ameisenäther, enthält aber nebenbei mehr oder weniger Acetaldehyd und Acetal, von denen es nöthigenfalls durch eine fractionirte Destillation getrennt werden kann, da der Siedepunkt dieser drei Körper sehr verschieden ist (Acetaldehyd siedet bei 22°, Ameisenäther bei 56°, Acetal bei 104°). Der wässerige Rückstand von der ersten Destillation enthält schwefelsaures Manganoxydul in Auflösung und kann, wenn man dessen bedarf, zu solchem verwerthet werden. Der Rückstand von der zweiten Destillation enthält ameisensaure Magnesia, welche durch Filtriren der siedendheissen Lösung und Erkaltenlassen leicht rein gewonnen werden kann.

Eigenschaften des reinen Ameisen-Aethers.

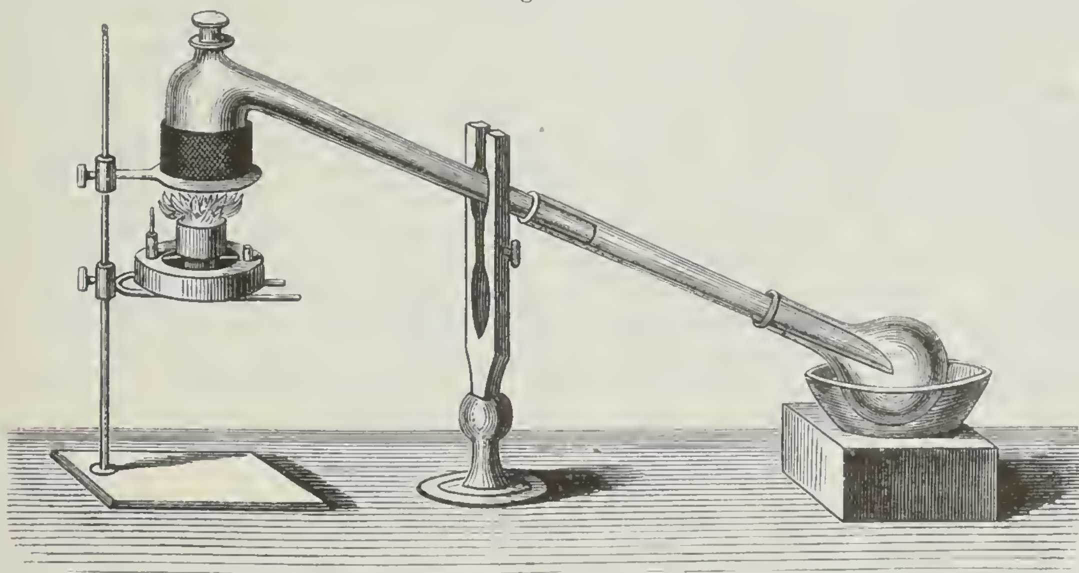
Der reine Ameisenäther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmen arakähnlichem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,918 bei + 17° C., siedet bei 56°, ist leicht entzündlich, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, nicht aber mit Wasser, wird aber von letzterem in grösserer Menge aufgenommen als Essigäther und ebenso noch schneller zersetzt unter Bildung von Weingeist und freier Ameisensäure. Daher auch der Ameisenäther bei nicht völliger Abwesenheit von Wasser noch viel mehr dem Sauerwerden unterworfen ist als Essigäther.

Das ameisensaure Aethyloxyd ist isomer (heteromer) mit Propionsäurehydrat ($HO,C^6H^5O^3$) und mit essigsaurem Methyloxyd ($C^2H^3O,C^4H^3O^3$).

5. Aethyl-Butteräther oder buttersaures Aethyloxyd = $C^4H^5O$, $C^8H^7O^3$ (*Aether aethylo-butyricus*), gewöhnlich auch kurzweg Butteräther genannt, wird am vortheilhaftesten mit Anwendung von rohem Buttersäurehydrat (vgl. § 160) bereitet. Man vermischt in einem passenden Setzkolben 5 Gewichtstheile absoluten Alkohols des Handels mit ebensoviel englischer Schwefelsäure und fügt dann zu der noch warmen Mischung 8 Gewichtstheile von dem erwähnten Buttersäurehydrat. Man verschliesst den Kolben lose, stellt denselben eine Stunde oder etwas darüber in das bis auf etwa 80⁰ erhitzte Sand- oder Wasserbad, lässt dann erkalten und mischt ein dem Volum des Ganzen gleiches Volum Wasser hinzu. Der gebildete Aether sammelt sich auf der Oberfläche. Man scheidet denselben mittelst eines Scheidetrichters oder Hebers von der untern sauren Flüssigkeit, wäscht zunächst mit Wasser, sodann mit Wasser, dem man allmälig Aetznatron zufügt, bis alle saure Reaction verschwunden, und rectificirt dann aus einer tubulirten Retorte mit Liebig'schem Kühler aus dem Sandbade, oder bei kleinen Mengen aus dem in der beigegebenen Figur 91 dargestellten einfachen Apparate. — Das letzte etwas alkalische Waschwasser enthält buttersaures Natron, indem ungeachtet des Ueberschusses an Weingeist doch ein Theil Buttersäure der Aetherification entgeht. Es kann zur gelegentlichen Wiedergewinnung der darin enthaltenen Buttersäure aufbewahrt werden. Die ersteren schwefelsäurehaltigen Waschwässer werden weggegossen.

Butteräther

Fig 91.



Eigenschaften des reinen Butteräthers.

Der reine Butteräther ist eine farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem, obst- und gleichzeitig auch rumartigem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,90, siedet bei 112⁰, ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird aber von Wasser wenig gelöst, daher auch wenig zersetzt.

Das buttersaure Aethyloxyd ist isomer (heteromer) mit baldriansaurem Methyloxyd = $C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$ und mit Capronsäurehydrat = $HO,C^{12}H^{11}O^3$, und polymer mit Propylaldehyd und Aceton = $C^6H^6O^2$.

Baldrianäther.

6. Aethyl-Baldrianäther oder baldriansaures Aethyloxyd = $C^4H^5O$, $C^{10}H^9O^3$ (*Aether aethylo-valerianicus*) wird ganz in derselben Weise, wie im Vorhergehenden vom Butteräther angegeben, bereitet, nur dass man anstatt der Buttersäure 10 Gewichtstheile rohe (nicht rectificirte) Baldriansäure (vgl. § 161) anwendet und im Uebrigen ganz in gleicher Art verfährt. — Das rein baldriansaure Aethyloxyd ist eine wasserhelle ätherische Flüssigkeit von durchdringendem Obstgeruche, hat ein spec. Gew. = 0,866 bei + 18⁰ C., siedet bei 131⁰, ist mit Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, wird von Wasser nur wenig gelöst.

Es ist isomer (heteromer) mit Oenanthylsäurehydrat = $HO,C^{14}H^{13}O^3$, mit capronsaurem Methyloxyd = $C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$, buttersaurem Propyloxyd = $C^6H^7O,C^8H^7O^3$ und Amylessigäther.

Benzoëäther.

7. Aethyl-Benzoëäther oder benzoësaures Aethyloxyd = $C^4H^5O, C^{14}H^5O^3$ (*Aether aethylo-benzoicus*) wird am leichtesten dargestellt, indem man in einem Kolben 2 Th. Benzoësäure mit 4 Th. alkoholisirtem Weingeist übergiesst, das Gemisch bis zur Auflösung im Wasserbade erwärmt, dann 1 Th. concentrirteste Salzsäure hinzugiebt, den Kolben mit einem durchbohrten Korke, worin ein langes an beiden Enden offenes Glasrohr (vgl. Fig. 85) eingelassen, verschliesst, durch einige Stunden im Wasserbade erwärmt und schliesslich erkalten lässt. Man giebt darauf Wasser hinzu, wodurch der erzeugte Aether als aufschwimmende Flüssigkeit abgeschieden wird. Derselbe wird mit Hülfe eines Scheidetrichters von der untern sauren wässerigen Flüssigkeit getrennt, einige Male mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, um alle anhängende freie Säure zu entfernen, darauf aus einer tubulirten Retorte innerhalb des Drahtnetzes (vgl. Fig. 91) rectificirt. — Der Benzoëäther ist eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruche und stechendem Geschmacke, sehr wenig schwerer als Wasser, siedet bei nahehin + 212° C., ist in Wasser wenig löslich, mit Weingeist und Aether mischbar.

Amyl-Essigäther.

8. Amylessigäther oder essigsaures Amyloxyd = $C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$ (*Aether amylo-aceticus*) wird zur Darstellung der sogenannten Fruchtessenzen oder Fruchtäthere (*Pear Oil*) benutzt und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet. Man mischt in einem passenden Setzkolben 8 Gewichtstheile gereinigten Amylalkohol mit 6 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure, indem man letztere langsam und unter stetem Umschütteln in dem ersteren einträgt, unter Vermeidung zu grosser Erhitzung. Man lässt hierauf das Gemisch so lange stehen, bis eine in ein Reagensglas abgegossene kleine Probe davon beim Zumischen von Wasser kein Oel mehr abscheidet, aller Amylalkohol folglich in saures schwefelsaures Amyloxyd übergeführt ist. Darauf fügt man 6 Gewichtstheile Eisessig hinzu, verschliesst den Kolben lose und lässt denselben durch einige Stunden an einem 70—80° warmen Orte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man erkalten und giesst dann Wasser zu. Der gebildete Aether sammelt sich auf der Oberfläche und wird in gleicher Weise, wie im Vorhergehenden von buttersaurem und baldriansaurem Aethyloxyd angegeben, abgeschieden und weiter behandelt. — Das essigsaure Amyloxyd ist eine farblose dünne Flüssigkeit von höchst durchdringendem aromatischen birnenähnlichen Geruche, mit Weingeist mischbar, nicht aber mit Wasser, ist leichter (0,86) als letzteres und siedet bei 131° C.

Es ist mit dem baldriansauren Aethyloxyd isomer (heteromer), und hat damit auch gleichen Siedepunkt.

---

Ganz in gleicher Weise wie Amyl-Essigäther bereitet man auch Amylbutteräther (buttersaures Amyloxyd) und Amyl-Baldrianäther (baldriansaures Amyloxyd), nur dass man im ersteren Falle anstatt der 6 Theile Essigsäurehydrats 8 Theile Buttersäurehydrat, und im zweiten Falle 10 Theile Baldriansäurehydrat anwendet, im Uebrigen aber ganz ähnlich verfährt. Das buttersaure Amyloxyd siedet bei 171°, das baldriansaure bei 188°, beide sind mit Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber nur äusserst wenig löslich. Die verdünnte weingeistige Lösung hat einen sehr angenehmen Geruch.

Die Essig-, Ameisen-, Butter- und Baldriansäure-Aethere bilden vereinzelt und in abweichenden Verhältnissen mit einander vermengt und durch reinen (d. h. fuselfreien) Weingeist verdünnt die Grundlage der sogenannten Fruchtäthere oder Fruchtessenzen des Handels, welche zum Parfümiren von Likören, Bonbons, Drageen u. s. w. benutzt werden. — So ist der sogenannte Aepfeläther im Wesentlichen eine weingeistige Lösung von Amyl-Baldrianäther; der Birnenäther eine dergleichen von Amyl-Essigäther; der Ananasäther enthält Aethyl-Buttersäureäther; der Erdbeeräther ist eine Lösung von Aethyl-Essigäther, Amyl-Essigäther und Aethyl-Buttersäureäther, der Kirschenäther endlich ist eine Lösung von Aethyl-Essigäther und Aethyl-Benzoëäther.

---

Chloräther.

9. Chlorätherweingeist (*Spiritus Aetheris chlorati*), versüsster Salzgeist (*Spiritus Salis dulcis, Spiritus muriatico-aethereus*). Lässt man Chlor auf Weingeist einwirken, so sind die resultirenden Producte sehr mannigfaltig und je nach der Concentration des Weingeistes und der Dauer der Einwirkung verschieden. Bei Anwendung von sehr starkem Weingeist entstehen zunächst, indem das

Chlor dem Weingeiste gegenüber wie ein oxydirender Körper wirkt, Aldehyd und Chlorwasserstoff, welcher letztere *in statu nascente* auf einen andern Theil Weingeist reagirend die Bildung von Aethylchlorür und Wasser hervorruft. Bei der weitern Einwirkung des Chlors auf diese neugebildeten Producte entstehen gechlorte Chloräthyle (vgl. u.) und gechlorte Aldehyde, von welchen letzteren das chlorreichste, $C^4{}^{H}_{Cl3}O^2$, unter dem Namen Chloral (Acetochloral vgl. S. 290) bekannt ist. Ist der Weingeist von vornherein mehr oder minder wasserhaltig, so entstehen aus dem Aldehyd durch Wasserzersetzung auch Essigsäure und durch Rückwirkung dieser letztern auf Weingeist auch Essigäther, und endlich durch Einwirkung des weiter einströmenden Chlors auf letztere auch gechlorter Essigäther = $C^4{}^{H3}_{Cl2}O,C^4H^3O^3$. Alle diese Producte nun können mehr oder weniger als Gemengtheile des oben genannten officinellen Präparats betrachtet werden.

Man bereitet den Chlorätherweingeist gewöhnlich durch Destillation einer Mischung aus 24 Gewichtsth. Weingeist von 0,833 und 6 Th. englischer Schwefelsäure über ein Gemisch aus 8 Th. Kochsalz und 3 Th. fein gepulvertem Braunstein, und Rectification des zuvor neutralisirten Destillats. Der Rückstand in der Retorte besteht aus schwefelsaurem Natron nebst unzersetztem Kochsalz, schwefelsaurem Manganoxydul und den fremden Gemengtheilen des Braunsteins, welche Körper alle zu einer festen steinharten Masse zusammengebacken sind und nur mit Anwendung der grössten Behutsamkeit mittelst wiederholten Aufgiessens von Wasser aus der Retorte entfernt werden können, wenn diese dabei nicht zu Grunde gehen soll. Solchem Uebelstande aber entgeht man leicht, wenn man, anstatt in der angegebenen Weise zu verfahren, folgendermaassen zu Werke geht: *Spiritus Aetheris chlorati s. Salis dulcis*

24 Gewichtsth. stärksten Weingeistes werden mit 6 Gewichtsth. unverdünnter roher Salzsäure vermischt, darauf zu dieser Mischung allmälig in kleinen Portionen unter Umschütteln 6 Gewichtsth. besten Chlorkalks eingetragen. Man lässt das Gemenge 24 Stunden stehen, fügt dann so viel staubigtrockenen gelöschten Kalk hinzu, als erforderlich ist, um die noch vorhandene freie Säure abzustumpfen, und destillirt dann aus dem Wasserbade in dem S. 67 beschriebenen Cylinder 21 Gewichtsth. ab. Das Destillat ist eine neutrale farblose klare Flüssigkeit von angenehmem eigenthümlich ätherischen Geruche und Geschmack. Das spec. Gewicht ist = 0,820 bei 17½° C. Mit etwas reinem Aetzkali digerirt, dann mit Wasser verdünnt und verdunsten gelassen, giebt es einen Rückstand, welcher nach der Uebersättigung mit Salpetersäure durch Silberlösung reichlich gefällt wird.

---

Das Chloräthyl oder Aethylchlorür = $C^4H^5,Cl$, gewöhnlich auch leichter Salzäther genannt, welches, wie oben erwähnt, einen wesentlichen Gemengtheil des versüssten Salzgeistes ausmacht und als Material zur Darstellung der Aran'schen anästhesirenden Flüssigkeit dient, wird bereitet, indem man abgekühlten stärksten Weingeist (absoluten Alkohol des Handels) mit Chlorwasserstoffgas, welches man zunächst behufs vollständiger Austrocknung durch englische Schwefelsäure strömen lässt, sättigt, die Mischung durch 24 Stunden bei Seite stellt, dann in einem Kolben erwärmt, welcher durch Gasleitungsröhren mit drei Flaschen verbunden ist, wovon die erstere grössere Wasser von 25—30° C. Temperatur enthält, die zweite conc. Schwefelsäure, die dritte endlich mit einer Mischung aus Schnee und Kochsalz umgeben ist. In dieser letzteren Flasche sammelt sich das Chloräthyl, während in der ersteren die Salzsäure und der Weingeist condensirt werden, in der zweiten aber das Wasser zurückgehalten wird. Chloräthyl.

Das Chloräthyl ist eine farblose, höchst bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigen Geruche, welche schon bei + 12° siedet, sich daher auch zur Sommerzeit nur in zugeschmolzenen Röhren aus starkem Glase aufbewahren lässt. Mit halb oder gleichviel stärksten Weingeistes vermischt und in Gläsern mit gut eingeschmirgelten Stöpseln aufbewahrt, erleidet es jedoch keine erhebliche Verminderung. Es ist daher auch diese Form der Aufbewahrung behufs anderweitiger Verwendung des Chloräthyls; wie z. B. zur Darstellung des Aran'schen Aethers, die zweckmässigste. Zu diesem Zwecke wird das oben erwähnte dritte Gefäss von vornherein bis zu ¼ oder ⅓ mit stärkstem Weingeist angefüllt. — Beim Hindurchströmen durch eine wässerige Kalilösung, selbst erwärmte, wird

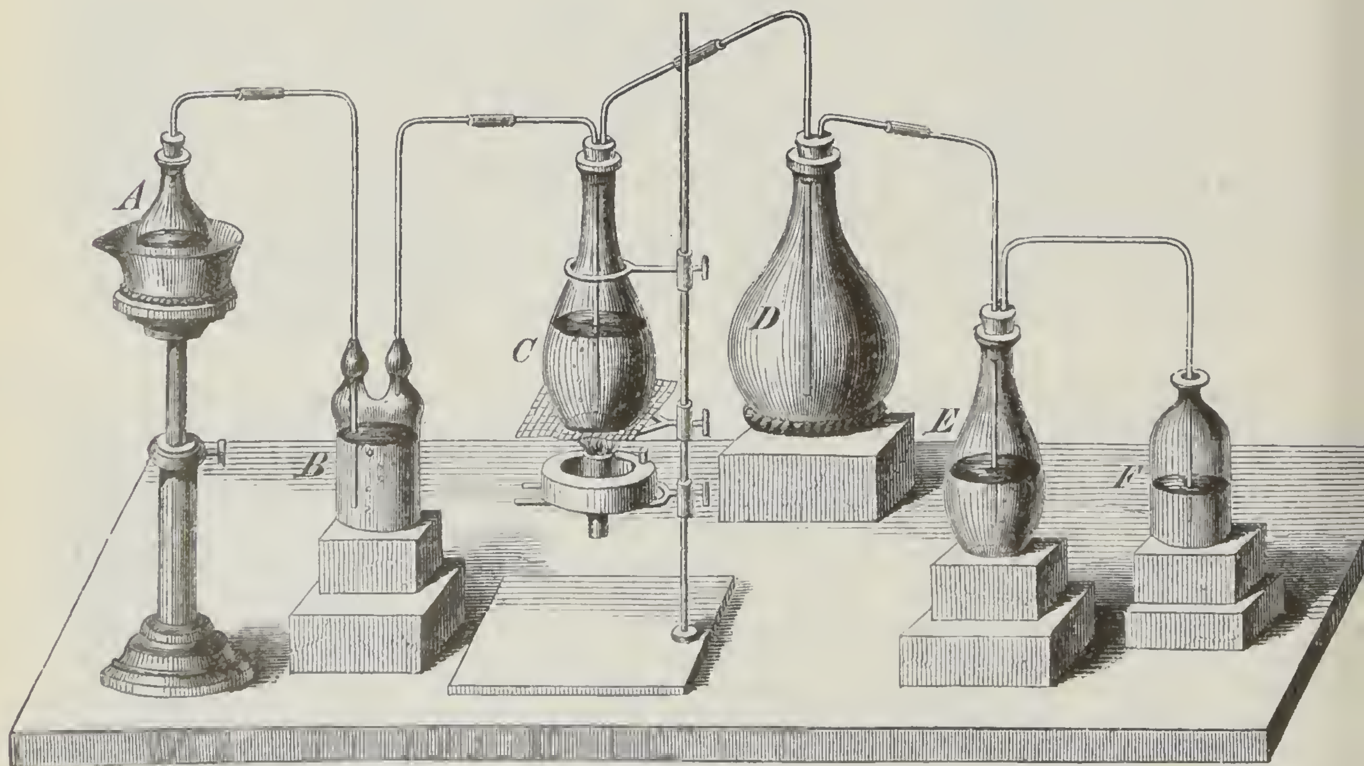
das Aethylchlorür nicht zersetzt; wird es aber in einem wohlverschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung längere Zeit digerirt, so zerfällt es in Chlorkalium und Weinäther.

---

Gechlortes Chloräthyl.

Lässt man Chloräthylgas gleichzeitig mit Chlorgas in einem Ballon zusammentreten, so findet bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes zwischen beiden keine Wechselwirkung statt; diese tritt aber ein, sobald das Gemenge den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, und dauert dann auch im Schatten fort. Man erhält, wenn das Chloräthylgas immer im Ueberschuss vorhanden ist, neben Chlorwasserstoff eine Verbindung, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^4H^4Cl^2$ entspricht, für welche aber Regnault, der Entdecker derselben, die rationelle Formel $C^4{H^4 \atop Cl}Cl$ aufstellt, d. h. Chloräthyl, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor substituirt ist, und demgemäss einfach-gechlortes Chloräthyl nennt. Von Anderen ist es Chloräthylchlorür, auch Chloräthyliden genannt worden. Unabhängig von der dauernden Einwirkung des Sonnenlichtes wird dieser Körper auch gebildet, wenn mann Chloräthylgas in eine mässig erwärmte chlorentwickelnde Mischung einströmen lässt und den Apparat so aufstellt, dass derselbe beim Beginnen der Operation der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Ist die Reaction einmal eingeleitet, so schreitet sie dann ohne weitere Beihilfe des directen Sonnenlichtes fort. Als chlorentwickelnde Mischung nimmt man eine Auflösung von 1. Th. zweifach-chromsaurem Kali in 6 Th. conc. roher Salzsäure, und zur Entwickelung des Chloräthylgases eine conc. Auflösung dieser letzteren in stärkstem Weingeiste (vgl. S. 287). Fig. 92 stellt die Zusammenstellung der zur

Fig. 92.




Ausführung der Operation nöthigen Apparate dar. Die Flasche *A* enthält die weingeistige Lösung des Aethylchlorürs; sie steht in einer Schaale, worin behufs der Austreibung des Aethylchlorürs allmälig nach Bedürfniss warmes Wasser gegeben wird, und ist zunächst mit der Flasche *B* verbunden, welche zu ⅔ mit Wasser gefüllt ist, das zur Condensation des gleichzeitig mit dem Chloräthyl verdampften Weingeistes bestimmt ist. Die Flasche *C* enthält die chlorentwickelnde Mischung, der geräumige Ballon *D* enthält eine 1 Zoll hohe Wasserschicht und dient zur Aufnahme des gechlorten Chloräthyls, welches theils aus *C* überdestillirt, theils auch unmittelbar sich darin erzeugt. Das Gefäss *E* enthält eine schwache Kali- oder Natronlauge, um das Chlor und die producirte Chlorwasserstoffsäure,

*F* endlich stärksten Weingeist, um das entweichende Chloräthylgas aufzunehmen, und wird auch zu diesem Behufe gut abgekühlt. Sämmtliche Verbindungsröhren bestehen aus je zwei Theilen, welche durch Kautschuckröhren miteinander verbunden sind, sich daher leicht zusammensetzen und schnell auseinandernehmen lassen, so dass die Anwendung von Sicherheitsröhren überflüssig ist. Das überdestillirte gechlorte Aethylchlorür wird mittelst eines Scheidetrichters von dem aufschwimmenden Wasser getrennt, mit kalihaltigem Wasser gewaschen und darauf für sich rectificirt.

Eigenschaften des gechlorten Chloräthyls.

Das einfach-gechlorte Aethylchlorür hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie die holländische Flüssigkeit (S. 299), entsprechend der empirischen Formel $C^4H^4Cl^2$, aber eine verschiedene Constitution, unterscheidet sich daher auch von dieser in mehreren Punkten wesentlich. Es ist im reinen Zustande, d. h. wenn es vollkommen frei ist von Weingeist, Aethylchlorür und chlorreicheren Substitutionsproducten, ein leichtflüssiges, farbloses Liquidum, welches in Geruch und Geschmack zwar der holländischen Flüssigkeit sehr ähnelt, aber bei einem spec. Gewichte = 1,174 bei + 17° schon bei + 64° siedet und durch eine weingeistige Kalilösung keine Zersetzung erleidet. Es ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, macht den Hauptgemengtheil des Aran'schen Aethers (*Aether s. Liquor anaestheticus* Aranii, *Aether chlorhydricus chloratus*) aus, welcher in neuerer Zeit als anästhesirendes Mittel in Anwendung gekommen ist. Zeigt der im Handel vorkommende Aran'sche Aether ein höheres spec. Gewicht als das oben angegebene, so enthält derselbe chlorreichere Producte, und zwar um so chlorreichere, je höher das spec. Gewicht. Solche chlorreichere Producte sind zweifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{Cl^2},Cl$, auch Acetylchlorid = $C^4H^3,Cl^3$ genannt, dessen spec. Gewicht = 1,370, Siedepunkt bei 75° C. ist; ferner dreifach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl^3},Cl$, welches ein spec. Gewicht = 1,530 besitzt und bei 120° siedet, endlich vierfach-gechlortes Aethylchlorür = $C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^4},Cl$, welches bei 146° siedet und ein spec. Gewicht = 1,644 zeigt. Alle diese Producte werden gebildet, indem man Chlorgas in einfach-gechlortes Aethylchlorür, welches mit einer 2—3 Zoll hohen Wasserschicht bedeckt ist, langsam einströmen lässt. Die Chlorabsorption geht sehr rasch vor sich, daher es nothwendig ist, um das Zurücksteigen zu vermeiden, eine dreifach tubulirte Flasche einzuschalten, worin etwas Wasser enthalten und in deren mittlere Oeffnung ein bis in das Wasser reichendes Sicherheitsrohr luftdicht eingesetzt ist. Wiggers giebt als anäthesirendes Mittel dem vierfach-gechlorten Aethylchlorür den Vorzug und lässt daher das Einleiten des Chlorgases langsam so lange fortsetzen, bis das Product ein spec. Gewicht sehr nahe = 1,6 zeigt. Es wird dann zunächst zweimal mit Wasser und darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Ein Aran'scher Aether, welchen ich direct aus Paris bezogen, zeigte bei + 16° C. ein spec. Gewicht = 1,32; es war demnach ein Gemenge aus dem ersten und dem zweiten Substitutionsproducte.

Aran'scher Aether.

Wird die Einwirkung des Chlors noch länger unterhalten, so entsteht endlich fünffach-gechlortes Chloräthyl = $C^4Cl^5,Cl$, welches mit dem Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff, $C^2Cl^3$, identisch ist (vgl. S. 194).

---

Chloral.

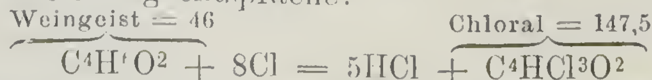
10. Chloral. Das S. 287 als eins der Producte der Einwirkung von Chlor auf Weingeist erwähnte Chloral (Acetochloral) hat in neuerer Zeit in Form von Chloralhydrat arzneiliche Anwendung gefunden, und letzteres ist auch in der neuen Reichspharmakopöe unter dem Namen Chloralum hydratum crystallisatum aufgenommen worden. Das Chloral selbst tritt nebst Chlorwasserstoff als wesentliches Product der besprochenen Reaction auf, wenn beide Materialien, Chlor und Weingeist, in möglichst wasserleerem Zustande angewandt werden, daher auch das Chlorgas zunächst durch Wasser, um beigemengtes Chlorwasserstoffgas zu entfernen, dann durch concentrirte Schwefelsäure, um die Feuchtigkeit zu beseitigen, geleitet werden muss, bevor es in das weingeisthaltige Gefäss gelangt. Beim Beginnen der Operation darf die Chlorentwickelung nicht allzurasch erfolgen, auch muss für Abkühlung des weingeisthaltigen Gefässes durch Umgeben desselben

mit kaltem Wasser gesorgt werden, da die Einwirkung anfangs von erheblicher Wärmeentwickelung begleitet ist, welche bei mangelnder Abkühlung bis zur Entflammung sich steigern kann. Erst wenn nach Verlauf einiger Zeit die Absorption des Chlor sich verlangsamt und in Folge dessen die Selbsterwärmung nachlässt, wird die Chlorentwickelung etwas beschleunigt und das kalte Abkühlwasser, womit das weingeisthaltige Gefäss umgeben, mittelst einer untergestellten Lampe allmälig und schliesslich bis nahe zur Siedetemperatur des Weingeistes erwärmt und damit fortgefahren (bei Verwendung von 100 Grm. Weingeist wohl 50 bis 60 Stunden) bis aus dem Gefässe, innerhalb welchem die Reaction vor sich geht und welches zu diesem Zwecke mit einem Gasausführungsrohre versehen ist, Chlorgas anstatt Chlorwasserstoffgas entweicht. Letzteres Gas, dessen erzeugte Quantität dem Volum nach das Volum des verbrauchten Chlorgases übertrifft, wird in eine Flasche abgeleitet, welche zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist, an dessen Oberfläche das Rohr ausmündet (um gegen etwaiges Zurücksteigen der entstandenen wässerigen Salzsäure jedenfalls gesichert zu sein, ist es zweckmässig zwischen letzterem Gefässe und dem Weingeistgefässe ein leeres Gefäss einzuschalten; auch ist es räthlich, dieselbe Vorsichtsmaassregel zwischen dem Weingeistgefässe und dem Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure anzuwenden). Auf 100 Grm. Weingeist werden nahehin 650 Grm. Chlor erfordert. Die geistige Flüssigkeit ist schliesslich in einen dickflüssigen Syrup übergegangen, welcher ein Gemisch ist aus Chloral, theils freiem theils wasserhaltigem und weingeisthaltigem, mit wechselnder Menge von mehr oder weniger hoch gechlortem Chloräthyl, unzersetztem Weingeist und Salzsäure. Durch wiederholte Behandlung mit dem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure werden zunächst Wasser und Weingeist hinweggenommen, das Chloral abgeschieden, diesem dann durch Rectification über Aetzkalk alle Säure entzogen, und schliesslich durch einen angemessenen Zusatz von Wasser in krystallinisches Hydrat übergeführt, dessen Ausbeute bei gut ausgeführter Operation wohl die anderthalbfache bis doppelte Menge vom verwendeten Weingeist betragen kann.

Chloralhydrat.

Die Ausführung dieser verschiedenen Operationen erfordert nicht allein viel Vor- und Umsicht, sondern auch etwas complicirte Apparate, daher auch, nachdem einzelne Fabriken die Darstellung von Chloralhydrat in grossem Maassstab übernommen haben, dessen Bereitung in pharmaceutischen Laboratorien selten und wohl nur Belehrungs halber vorkommen dürfte. Für solchen Fall sei hier auf Dr. Hager's Commentar zur Pharm. Germ. (1872) verwiesen, wo die Zusammenstellung eines sehr zweckmässigen Apparats anschaulich dargestellt und erläutert ist.

Wiewohl der Versuch, Chloral unmittelbar durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd zu erzeugen, negativ ausgefallen (es entsteht hierbei zunächst Acetoxylchlorür, nämlich: $C^4H^3O^2,H + 2Cl = HCl + C^4H^3O^2,Cl$, dann in weiterer Folge Chloracetoxylchlorür $= C^4\substack{H^2\\Cl}O^2,Cl$, und schliesslich als vorherrschendes Entmischungsproduct Butylchloral, vgl. S. 270), so dürfte doch der Vorgang bei jener Erzeugung von Chloral durch Einwirkung von Chlor auf Weingeist einfach darin bestehen, dass zunächst Acetaldehyd entsteht (nämlich: $\overbrace{C^4H^6O^2}^{\text{Weingeist}} + 2Cl = 2HCl + \overbrace{C^4H^4O^2}^{\text{Acetaldehyd}}$) und dieses im Momente des Entstehens durch weiteren Zutritt von Chlor in Trichloraldehyd oder Chloral übergeführt wird (nämlich: $C^4H^4O^2 + 6Cl = 3HCl + \overbrace{C^4\substack{H\\Cl^3}O^2}^{\text{Chloral}}$). Wasser und Chloraethyl sind Nebenproducte, hervorgegangen aus der Einwirkung des entstehenden Chlorwasserstoffs auf einen Theil des Weingeistes, daher auch bei reichlichster Ausbeute diese doch immer weit hinter derjenigen zurückbleibt, welche erfolgen müsste, wenn der Vorgang rein der nachstehenden Gleichung entspräche:



$$\overbrace{C^4H^6O^2}^{\text{Weingeist} = 46} + 8Cl = 5HCl + \overbrace{C^4HCl^3O^2}^{\text{Chloral} = 147,5}$$

Wird Acetaldehyd als Acetoxylhydrür $= C^4H^3O^2,H$, das Acetoxyl selbst als Methyl-Carboxyl $= C^2H^3,C^2O^2$ aufgefasst, so ist Chloral Trichloraldehyd $= C^4\substack{H\\Cl^3}O^2$

oder Trichloracetoxylhydrür = $C^4Cl^3O^2,H$ oder endlich Trichlormethyl-Carboxylhydrür = $(C^2Cl^3,C^2O^2)H$ und dessen Hydrat (Chloralhydrat) = $C^4HCl^3O^2 + 2HO$. Für diese nahe Beziehung des Chlorals zum Aldehyd sprechen mehrere analoge Reactionen: Es geht mit zweifach-schwefeligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung ein; giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche die Silberoxydsalze reducirt, und Schwefelwasserstoff gegenüber gleich dem Aldehyd-Ammoniak sich verhält; veranlasst beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure die Entstehung einer der Milchsäure analogen Säure (vgl. § 147 D. d.); wird in wässeriger Lösung durch nascirenden Wasserstoff in Chlorwasserstoff und Aldehyd übergeführt, so wenn die wässerige Lösung in ein, reines Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltendes, Gefäss eingetragen wird (nämlich: $C^4HCl^3O^2 + 6H = 3HCl + C^4H^4O^2$).

Eigenschaften des reinen Chloralhydrats.

Das Chloralhydrat bildet trockene durchsichtige farblose nadelförmige oder auch grössere rhombische Krystalle oder endlich schneeweisses krystallinisches Pulver von eigenthümlichem ätherischem Geruch und bitterlichem etwas scharfem Geschmacke. Auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt, schmilzt es und verdampft ohne Rückstand, die Dämpfe entzünden sich nicht, auch wenn sie von der Weingeistflamme berührt werden (Unterschied vom Chloralalkoholat*), welches bei gleicher Behandlung entzündliche Dämpfe ausgiebt). — In einem kleinen Destillirkölbchen im Wasserbade erwärmt, schmilzt es schon unterhalb 60° C. zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche zwischen 96 und 98° C. siedet, destillirt über und erstarrt in dem kältern Recipienten wiederum krystallinisch. — In einem trockenen Reagircylinder mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen und geschüttelt. spaltet es sich in Wasser, welches an die Säure übergeht, und in Chloral, welches in Tröpfchen sich ausscheidet und die Säure trübt, welche jedoch dabei keine Färbung erleidet.**) — Wird etwas Chloralhydrat in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und der Cylinder in heisses Wasser getaucht, so wird auch nach längerer Zeit eine Einwirkung nicht wahrgenommen (weiterer Unterschied vom Chloralalkoholat, worauf Salpetersäure unter ähnlichen Verhältnissen bald sehr heftig reagirt, was sich durch Auftreten gelber salpetriger Dämpfe kundgiebt). In Wasser ist Chloralhydrat rasch und sehr reichlich unter Temperaturerniedrigung löslich, ohne vorher öláhnlich zu zerfliessen; auch von Aether und Weingeist wird es in der Kälte, von Chloroform aber erst beim Erwärmen gelöst, ebenso von Schwefelkohlenstoff und Benzin. Die wässerige Lösung lässt Lackmuspapier augenblicklich unverändert und erleidet nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens Salpetersäure durch Höllensteinlösung keine Trübung, ebenso auch nicht nach vorgängigem Zusatze von wenig Salmiakgeist. Wird aber die ammoniakalische Mischung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser gelinde erwärmt. so tritt bald eine grauschwarze Trübung ein, und unter Gasentwickelung findet Ausscheidung von Chlorsilber und metallischem Silber statt. welches letzte zum Theile die Wandungen des Gefässes überkleidet, ähnlich wie beim Acetaldehyd bei gleicher Behandlung. — Aetzkalilösung in die wässerige Lösung des Chloralhydrats getröpfelt, veranlasst sehr bald, besonders beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine Umsetzung des Chloralhydrats in Wasser, Ameisensäure, welche an das Alkali übergeht, und Chloroform (nämlich: $C^4HCl^3O^2,2HO + HOKO = 2HO + KO,C^2HO^3 + C^2HCl^3$), welches zunächst eine milchigte Trübung bewirkt und allmälig in öláhnlichen Tröpfchen am Boden sich ansammelt. Eine Färbung findet dabei nicht statt. — Auf dieser letztern Umsetzung des Chlorals beruht dessen Verwendung zur Gewinnung von sehr reinem Chloroform (Chloralchloroform), welche bereits in Fabriken in grossem Maassstabe ausgeführt wird.

Chloralalkoholat.

*) Das Chloralalkoholat, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen: $C^4HCl^3O^2 + C^4H^6O^2$ entspricht, worin somit die zwei Wassermoleeüle des Hydrats durch ein Moleeül Aethylalkohol substituirt sind, ist ein intermediäres Product der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Weingeist und kann auch am rationellsten durch Zusammenbringen der beiden Componenten (100 Gewth. reines Chloral und 31 Gewth. völlig wasserfreier Weingeist) rasch erzeugt werden. Die Vereinigung geht unter Erwärmung vor sich und die neue Verbindung gesteht bei langsamem Erkalten zu farblosen klaren dünnen prismatischen Krystallen. Das Chloralalkoholat wurde zuerst von Roussin, als er Chloralhydrat darzustellen beabsichtigte, gewonnen und in der That auch für Chloralhydrat angesehen, bis Personne dessen wahre Zusammensetzung nachwies. Es schmilzt schon zwischen 45 und 50° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche jedoch erst zwischen 114 und 115° C. siedet und dabei unverändert und ohne Rückstand

verdampft, der Dampf ist, wie oben erwähnt, entzündlich und verbrennt mit gelblicher russender Flamme. Von kaltem Wasser wird es langsam, beim Erwärmen nach vorgängiger Schmelzung, gelöst und aus solcher Lösung durch reines Chlorcalcium wieder abgeschieden. Die wässerige Lösung hat einen schwachen Geruch, ist neutral und wird durch Höllensteinlösung nicht getrübt. Wird etwas von der verdünnten wässerigen Lösung (1 : 20) zunächst mit Iod-Iodkaliumlösung bis zur dunkelbraunen Färbung, darauf tropfenweise mit Aetzkalilösung bis fast zur Entfärbung versetzt und der Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser gesenkt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Iodoformkryställchen aus, während die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Chloroform milchigt trübe erscheint. — Auch in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Oelen ist Chloralalkoholat schon in der Kälte reichlich löslich. — In conc. Schwefelsäure wird es zunächst rasch verflüssigt, indem es unter Ausscheidung von Chloral den Alkohol an die Schwefelsäure abgiebt, die sich dann bräunlich färbt, namentlich beim Einsenken des Cylinders in heisses Wasser. — In offic. reine Salpetersäure eingetragen und in der eben erwähnten Weise erwärmt, wird es rasch zersetzt unter Auftreten gelber salpetriger Dämpfe.

Durch alle diese Verhältnisse ist Chloralalkoholat leicht vom Chloralhydrat zu unterscheiden und auch dessen Anwesenheit in letzterem nachzuweisen.

**) Wird Chloralhydrat in einem Destillirapparate mit einem Uebermaasse concentrirtester Schwefelsäure erhitzt, so destillirt zunächst Chloral über, dann entweichen bei stärkerer Erhitzung Chlorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas und schliesslich tritt auch Schwefeligsäuregas auf. Wird, sobald letztere Erscheinung sich zeigt, die Erhitzung unterbrochen und der Inhalt des Destillirkolbens erkalten gelassen, so erstarrt die auf der Säure schwimmende Oelschicht zu Krystallen, welche man durch Waschen mit Wasser, Auflösen in heissem Weingeist und Umkrystallisiren reinigt. Das reine Product bildet farblose, wohlausgebildete nadelförmige Krystalle von schwachem Geruche, zwischen 108 und 112$^0$ C. schmelzend, dann bei 160$^0$ C. siedend. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, in Weingeist in der Kälte wenig, in der Siedehitze reichlicher löslich, ebenso in Aether. Staedler, welcher diesen Körper entdeckte, und Chloralid nannte, drückte dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C^{10}H^2Cl^6O^6$ aus, und Kekulé, welcher Staedler's Versuche und Angabe bestätigte, stellt für dessen Entstehung aus Chloral die Gleichung $3C^4HCl^3O^2 + 2HO = 3HCl + 2CO + C^{10}H^2Cl^6O^6$ auf (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 105, S. 293).

---

Chlormethyl.

11. Chlormethyl oder Methylchlorür = $C^2H^3,Cl$ oder MeCl ist durch seine Beziehung zum Chloroform ebenfalls von pharmacentischem Interesse. Es kann in ähnlicher Weise wie Aethylchlorür oder auch durch Erwärmen eines Gemisches aus 1 Th. Methylalkohol und 3 Th. englischer Schwefelsäure mit 2 Th. Kochsalz dargestellt werden, entsteht aber auch durch Einwirkung von Chlor auf Methylhydrür (Sumpfgas) im zerstreuetem Tageslichte, nämlich: $C^2H^3,H + 2Cl = HCl + C^2H^3,Cl$ (Berthelot). — Es ist noch bei — 18$^0$ gasförmig. Weingeist löst das Gas in sehr reichlicher Menge, Wasser nimmt das vierfache Volum davon auf. Mit einer conc. Lösung von Kalihydrat in zugeschmolzener Glasröhre längere Zeit erwärmt, wird es in Methylalkohol übergeführt unter Bildung von Chlorkalium. Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte nicht darauf ein, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes dagegen findet ein Austausch von 1, 2 oder 3 Wasserstoffäquiv. gegen Chlor statt und es entstehen der Reihe nach drei Verbindungen, nämlich: einfach-gechlortes Methylchlorür = $C^2{}^{H^2}_{Cl}Cl$, zweifach-gechlortes Methylchlorür $C^2{}^{H}_{Cl^2}Cl$ und dreifach gechlortes Methylchlorür = $C^2Cl^3.Cl$ oder Doppelt-Chlorkohlenstoff (vgl. S. 194). Die mittlere von diesen Verbindungen, das zweifach-gechlorte Methylchlorür ist unter dem Namen Chloroform sehr bekannt, wurde auch, von der Ansicht ausgehend, dass sie die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung des Ameisensäureradicals (Formyl = $C^2H$) sei, mit dem theoretischen Namen Formylchlorid oder Formylhyperchlorür bezeichnet. Kolbe nennt die Verbindung Hydrocarbonchlorid.

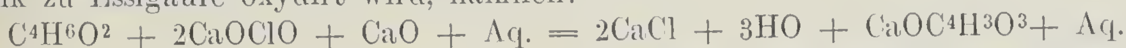
Chloroform.

Das Chloroform entsteht ausserdem noch bei einer grossen Anzahl von chemischen Reactionen, so bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nacente* auf in verdünntem Weingeiste gelösten $C^2Cl^4$, z. B. $C^2Cl^4 + 2Zn + HCl = 2ZnCl + C^2HCl^3$, ferner bei der Einwirkung von Kalihydrat auf dreifach-gechlortes Aldehyd oder Chloral, nämlich: $C^4{}^{H}_{Cl^3}O^2 + KOHO = KOC^2HO^3 + C^2HCl^3$, und auf

dreifach-gechlorte Essigsäure, nämlich: $HO,C^4Cl^3O^3 + 2KOHO = 2KOCO^2 + 2HO + C^2HCl^3$, endlich bei der Destillation von Holzgeist (reiner unter Anwendung von oxalsaurem Methyloxyd gewonnener Methylalkohol liefert nach den Versuchen von Belohoubeck kein Chloroform, vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 165, S. 349 u. ff.), Weingeist, essigsauren Salzen, Aceton, Terpentinöl u. s. w. mit Chlorkalk. Die Materialien jedoch, welche gewöhnlich zur Darstellung von Chloroform, das gegenwärtig in der Medicin und in der chemischen Technik eine vielfache Anwendung findet, wohl fast ausschliesslich benutzt werden, sind mit Wasser verdünnter Weingeist und in Wasser zerrührter Chlorkalk. In Betreff der Verhältnisse, nach welchen diese Materialien angewandt werden müssen, um die reichlichste Ausbeute zu erhalten, sind die Angaben sehr verschieden. Die neuesten von Ramdohr mit grosser Umsicht ausgeführten Versuche (Archiv der Pharm. Bd. 83, S. 280) haben schliesslich folgendes Verfahren als das beste erkennen lassen: 15 Pfund (zu 16 Unzen) Chlorkalk, welcher 22—23% wirksames Chlor enthält, werden in einer geräumigen kupfernen Destillirblase, die von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte angefüllt werden darf, mit der vierfachen Menge Wasser sorgfältig angerührt und nach 12—18stündigem Stehen mit 30 Unzen Weingeist von 0,845 spec. Gewicht versetzt. Die Mischung wird dann entweder durch Einleiten von erhitztem Wasserdampf erwärmt, oder dadurch, dass man die in einen etwas weitern Behälter eingesetzte Blase von Aussen mit Wasserdampf erhitzt (wo die zu beiden Arten von Erwärmung nöthigen Vorrichtungen fehlen, kann auch unmittelbar flammendes Holz- oder Strohfeuer, welches schnell sich beseitigen lässt, angewandt werden). Bei etwa 80° beginnt eine lebhafte Reaction, und die Masse würde unfehlbar übersteigen, wenn man noch länger fortfahren wollte, zu erhitzen. Sobald daher die ersten Tropfen Chloroform in der Vorlage erscheinen, muss die Erwärmung sofort unterbrochen werden. Die Destillation geht dann ununterbrochen von selbst weiter von statten, und wenn sie ihr Ende erreicht hat, wird auch durch erneuertes Erhitzen kein Chloroform weiter erhalten. Die Quantität des so gewonnenen, von Wasser getrennten rohen Chloroforms beträgt 1 Pfund, also etwas mehr als die Hälfte vom angewandten Weingeist. Es wird mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, darauf einige Tage über Chlorcalcium stehen gelassen und endlich aus dem Wasserbade mit Anwendung des Mitscherlich'schen Kühlapparates rectificirt. Man vgl. ausserdem die sehr lehrreiche Arbeit von M. Pettenkofer in Buchner's n. Repert. d. Pharm. B. 10, S. 103.

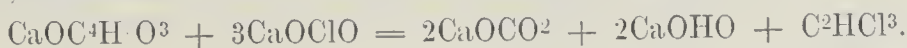
Aetiologie des Vorganges.

Der Vorgang bei dem soeben beschriebenen Processe scheint im Wesentlichen darin zu bestehen, dass der Weingeist unter dem Einflusse des überschüssigen Kalk (welcher in keinem Chlorkalk fehlt, nach mehreren Vorschriften von vornherein aber ausserdem noch zugesetzt werden soll) durch den unterchlorigsauren Kalk zu Essigäure oxydirt wird, nämlich:



$$C^4H^6O^2 + 2CaOClO + CaO + Aq. = 2CaCl + 3HO + CaOC^4H^3O^3 + Aq.$$

und diese sodann durch die weitere Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks in Chloroform, Kohlensäure und Wasser sich umsetzt, nämlich:



$$CaOC^4H\,O^3 + 3CaOClO = 2CaOCO^2 + 2CaOHO + C^2HCl^3.$$

Dass die Ausbeute an Chloroform niemals das aus diesen Gleichungen sich ergebende theoretische Resultat erreicht, sondern mehr oder weniger weit davon zurücksteht, dürfte wohl hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass ein grosser Theil von dem Weingeist gleichzeitig auch zu Ameisensäure. Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Vortheilhaft in Bezug auf Ausbeute ist überhaupt nur die Bereitung im grossen Maassstabe, wobei die vom rohen Chloroform abgegossenen Destillate sofort wieder für eine neue Operation benutzt werden. — Ueber Chloralchloroform vgl. S. 292.

Eigenschaften des Chloroforms.

Das reine Chloroform ($C^2HCl^3$ oder $C^2{}^{H}_{Cl^2}Cl$ = 119,5) ist eine farblose specif. schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringendem ätherischen Geruche, süsslich aromatischem Geschmacke. Es ist für sich nicht entzündlich; wird jedoch ein damit getränkter Baumwollendocht einer brennenden Kerze genähert, so lässt es sich entzünden und giebt dabei stechende Salzsäuredämpfe aus, die Flamme zeigt am Saume eine grüne Färbung. Specif. Gew. nahehin = 1,50 bei 15° C.*).

Siedepunkt zwischen 61 u. 62° C. bei 750 Mm. Barometerstand. In Wasser getröpfelt, sinkt es schnell unter und bewahrt bei Abwesenheit von Weingeist seine Klarheit; es ist darin nur sehr wenig (1/200) löslich, ertheilt demselben jedoch einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack; die wässerige Lösung lässt Lackmuspapier, ebenso Iodkaliumlösung (Abwesenheit freien Chlors) unverändert, wird auch durch Höllensteinlösung nicht getrübt (das Gegentheil würde nach gleicher Richtung hin auf einen Gehalt an Salzsäure oder freiem Chlor hinweisen); werden aber einige K.-C. von der wässrigen Flüssigkeit in einem weiten Reagircylinder zunächst mit einigen Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure vermischt, darauf ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (vgl. § 229) hinzugegeben, das Ganze geschüttelt, bis die Gasentwickelung aufgehört, die Flüssigkeit dann in einen andern Cylinder vom Quecksilber abgegossen und ein Tropfen Höllensteinlösung zugefügt, so wird sofort Chlorsilber abgeschieden. — Mit Weingeist, Aether und Oelen ist Chloroform in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit reiner conc. Schwefelsäure, welche damit geschüttelt auch keinerlei Färbung erleiden darf (Abwesenheit von Amylverbindungen). Ebenso indifferent verhält sich eine concentrirte wässerige Aetzkalilösung; durch eine weingeistige Lösung dagegen wird es gelöst und in der Wärme allmälig in Chlorkalium und ameisensaures Kali übergeführt, (nämlich: $C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO,C^2HO^3$). Mit einer weingeistigen Lösung von Natriumäthylat (S. 263) setzt es sich in Chlornatrium und dreifach basisches ameisensaures Aethyloxyd, welches erst bei + 146° C. siedet, um (nämlich: $3\ (NaO,C^4H^5O) + C^2HCl^3 = 3NaCl + 3C^4H^5O,C^2HO^3$). Wird Chloroform wiederholt in einem Strome von Chlorgas destillirt, so geht es unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Kohlenstoffbichlorid oder richtiger dreifach-gechlortes Methylchlorür (vgl. S. 194) über.**)

Chloroform ist ein treffliches Lösungsmittel für viele Stoffe, so für Schwefel, Phosphor, Iod, Harze, Kautschuck, Guttapercha, Alkaloide u. s. w.

*) Ph. Germ. 1872 normirt das specif. Gewicht des offic. Präparats = 1,492 bis 1,496 bei + 15° C., was auf Zulässigkeit eines geringen (½—¼ Proc.) Weingeistgehalts hinweist, wodurch in der That die arzneiliche Anwendung des Chloroforms nicht im mindesten beeinträchtigt, vielmehr dessen Haltbarkeit dem Lichte gegenüber erfahrungsgemäss gefördert wird (vgl. Kritische und practische Notizen zur Pharm. Germ. von **E. Biltz** 1878. S. 130 u. ff., wo der Gegenstand auf Grund eigener Versuche ausführlich behandelt ist).

**) Noch sind einige andere Reactionen des Chloroforms in chemischer Beziehung sehr interessant und gestatten auch dasselbe in wässeriger Lösung oder wo es nur in sehr geringer Menge vorliegt, zu erkennen, nämlich:

Besondere Reactionen des Chloroforms.

1. Man giebt in einen Reagircylinder zunächst 1—2 Tropfen Weinsäurelösung (1 : 8), dann einen Tropfen Kupfervitriollösung (1 : 4), ferner tropfenweise verdünnte Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction, endlich einige K.-C. Chloroformwasser, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser — nach kurzer Weile entsteht eine röthlichgelbe Trübung durch Abscheidung von Kupferoxydul.

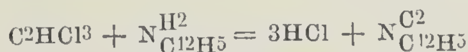
2. Man giebt in einen kleinen Reagircylinder ein wenig von der offic. Eisenchlorürlösung, sodann eine Messerspitze voll Chlorammonium, darauf von einer ex tempore bereiteten weingeistigen Aetzkalilösung in einigem Ueberschusse, endlich einige Tropfen Chloroform, schüttelt und senkt den Cylinder in siedendes Wasser, lässt einige Minuten darin verharren und giebt unter Umschütteln offic. reine Salzsäure bis zum starken Vorwalten hinzu — die saure Mischung erscheint blaugrün gefärbt und allmälig sammelt sich Berlinerblau am Boden.

Diese Reaction beruht darauf, dass zunächst durch Wechselwirkung zwischen Chloroform und Aetzammoniak neben Chlorwasserstoff auch Cyanwasserstoff entsteht (nämlich: $C^2HCl^3 + NH^3 = 3HCl + C^2N,H$) und letzterer mit Kali und Eisenoxydul zu Kalium-Eisencyanür sich umsetzt (nämlich: $2KO + FeO + 3C^2NH = 2KCy,FeCy3HO$), welches auf die beim Zusatze von Salzsäure entstehende Eisenlösung reagirend Eisencyanür-cyanid oder Berlinerblau erzeugt.

3. Wird bei Ausführung der vorstehenden Reaction anstatt Ammoniaks oder eines Ammoniumsalzes ein primäres Monamin (d. h. Ammoniak, worin 1 Molecül Wasserstoff durch ein gleichwerthiges Molecül eines einatomigen Alkoholradicals oder Hydrocarbyls substituirt ist, z. B. Phenylamin oder Anilin = $N^{H^2}_{C^{12}H^5}$) oder ein Salz desselben benutzt, so entsteht anstatt Cyanwasserstoff ein zunächst durch einen höchst widerlichen Geruch ausgezeichneter Körper, welcher mit der Cyanverbindung des betreffenden Hydrocarbyls zwar isomer, aber nicht identisch ist, ein sogenanntes Isonitril oder Isocyanäther. Der Versuch selbst wird folgendermaassen ausgeführt. Man giebt zu einer angemessenen Menge der auf Choroform zu prüfenden Flüssig-

keit von einer Mischung aus Anilin (jedes andere Monamin leistet dieselben Dienste) und weingeistiger Aetzkalilösung und senkt den Cylinder in heisses Wasser — bei Vorhandensein von Chloroform tritt sehr bald heftige Reaction ein unter Bildung von Isobenzonitril, welches, dampfförmig entweichend, durch seinen höchst penetranten widerlichen Geruch sich kund giebt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sich Chlorform in 5000 bis 6000 Th. Weingeist gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt (A. W. Hofmann). — Bromoform und Iodoform verhalten sich unter ähnlichen Verhältnissen dem Chlorform vollkommen gleich, auch beobachtet man, wie leicht vorauszusehen, ganz dieselbe Erscheinung mit sämmtlichen bei Einwirkung von Alkali, Chloroform, Bromoform und Iodoform liefernden Körpern, so z. B. wenn eine Auflösung von Chloral oder Chloralhydrat in Anilin mit weingeistiger Kalilösung versetzt und erwärmt wird. Dagegen findet mit dem in manchen Beziehungen dem Chloroform so nahe stehenden Einfach-gechlorten Chloräthyl, auch Chloräthyliden genannt (vgl. S. 289), nichts dergleichen statt.

Die Isonitrile oder Isocyanäthere, deren Auftreten eben das Charakteristische der vorbeschriebenen Reaction ist, unterscheiden sich von ihren Isomeren, den echten Nitrilen oder Cyanätheren, welche zunächst durch Behandlung der Ammonsalze der Alkoholsäuren mit wasserleerer Phosphorsäure, ferner durch Destillation der betreffenden Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium entstehen (vgl. S. 274), in mehreren Beziehungen, so, wie bereits erwähnt, durch einen eigenthümlichen penetranten Geruch, einen niedrigern Siedpunkt, endlich durch die Fähigkeit, mit Säureanhydriden neutrale Verbindungen einzugehen (daher auch der denselben von A. Gautier beigelegte Gattungsname Carbylamine), welche mit Wasser in Wechselwirkung gebracht, constant in Ameisensäure und ein wechselndes Monamin sich spalten, während die echten Nitrile oder Cyanäthere durch Hydratation constant in Ammoniak und eine wechselnde Säure sich umsetzen (vgl. a. a. O.). So liefert das oben erwähnte Isobenzonitril (oder, nach Gautier's Anschauungsweise, Phenylcarbylamin $= N^{C^2}_{C^{12}H^5}$) Ameisensäure und Phenylamin oder Anilin (nämlich: $= N^{C^2}_{C^{12}H^5} + 4HO = HO,C^2HO^3 + N^{H^2}_{C^{12}H^5}$), und dessen Entstehung aus Chloroform und Anilin unter obigen Verhältnissen lässt sich somit durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:



$$C^2HCl^3 + N^{H^2}_{C^{12}H^5} = 3HCl + N^{C^2}_{C^{12}H^5}$$

Das echte Benzonitril oder Phenylcyanür ($C^{12}H^5,C^2N$), aus benzoësaurem Ammon ($NH^4O, C^{14}H^5O^3$) durch Elimination von je 4 Molecülen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser entstanden, liefert durch Einwirkung von Wasser Ammoniak und Benzoësäure.

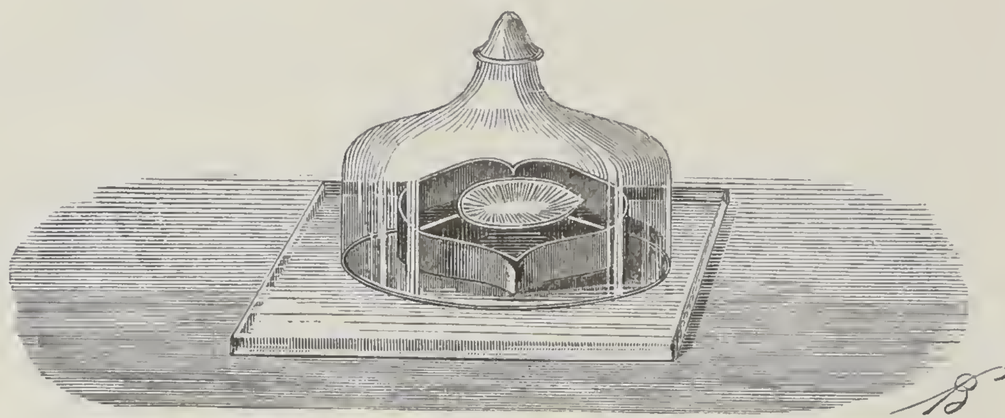
---

12. Dem Chloroform entspricht ein Bromoform und ein Iodoform. Das Bromoform ist eine farblose Flüssigkeit, im Geruch und Geschmacke dem Chloroform ähnlich, aber von höherem specif. Gew. (2,13) und höherem Siedepunkte und ohne arzneiliche Anwendung. — Das Iodoform ($C^2HI^3$ oder $C^2{}^{H}_{I^2,}I = 394$) ist ein starrer Körper und von der Ph. Germ. 1872 unter dem Namen Iodoformium als officinelles Präparat aufgenommen. Die Darstellung ist wenig umständlich und kann in pharmaceutischen Laboratorien leicht auch in kleinem Maassstabe vorgenommen werden. Iodoform.

Man giebt 8 Th. trockenes reines kohlensaures Kali und ebensoviel raffinirtes Iod in einen Destillirkolben mit flachem Boden und langem Halse, fügt dazu 5 Th. höchst rectificirten Weingeist und 25 Th. reines Wasser, schüttelt und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, durch dessen eine Oeffnung ein Thermometer, welches bis in die Flüssigkeit reicht, durch die andere ein langes, an beiden Enden offenes vertikales Rohr eingelassen ist, dessen inneres Ende wenig unter dem Stöpsel ausmündet. Der Inhalt des Kolbens wird nun im Wasserbade bis zu etwa 80° C. erwärmt und damit fortgefahren, bis derselbe fast farblos geworden. Man lässt nun vollständig erkalten, nimmt den Apparat auseinander, giesst die überstehende Flüssigkeit in eine Porcellanschaale, sammelt den krystallinisch-schuppigen Absatz in einem Filter, süsst mit destillirtem Wasser vollständig aus, d. h. bis etwas von der abtropfenden Flüssigkeit beim Verdunsten auf Platinblech keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt, und trocknet dann das Filter nebst Inhalt zunächst durch Pressen zwischen mehrmals erneuertem Fliesspapier und schliesslich innerhalb einer Glasglocke über ungelöschtem Kalk oder conc. Schwefelsäure (Fig. 93). — Die Ausbeute wird 1/5—1/4 vom angewandten

Iod betragen. Das übrige Iod ist in der abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeit in der Form von iodsaurem Kali und von Iodkalium, zugleich mit etwas kohlensaurem, essigsaurem und ameisensaurem Kali, enthalten und kann in der Form von reinem Iodkalium wieder gewonnen werden. Zu diesem Behufe wird die gesammte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit etwas Holzkohlen-

Fig. 93.



pulver vermischt, die Mischung in einer eisernen Kelle bis zum Schmelzen erhitzt, wodurch die organischen Säuren in Kohlensäure übergeführt werden und das iodsaure Kali zu Iodkalium reducirt wird, darauf ausgegossen, die erkaltete Salzmasse zerrieben und das Iodkalium mit Weingeist ausgezogen (vgl. § 222). — Das Iodoform erscheint in Form von citrongelben glänzenden schuppigen Kryställchen oder, wenn im Grossen dargestellt und aus weingeistiger Lösung auskrystallisirt, als linsengrosse sechsseitige Blättchen und Tafeln, riecht eigenthümlich schwach iod- und chloroformähnlich, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade flüchtig. Wird etwas davon auf Platinblech allmälig erhitzt, so schmilzt es zunächst, verdampft theilweis unzersetzt, wird aber zum grössten Theile unter Ausgabe violetter Dämpfe zersetzt unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes, welcher bei weiterem Glühen vollständig verschwindet. In Wasser ist Iodoform nur in äusserst geringer Menge (etwa $^1/_{14000}$) löslich; damit bis zum Sieden erhitzt, destillirt es mit den Wasserdämpfen unverändert über. Höchst rectificirter Weingeist nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{80}$ bis $^1/_{75}$ davon, in der Siedehitze dagegen $^1/_{12}$ auf; auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen ist es löslich. Wässerige Kalilösung wirkt nur in sehr geringem Maasse zersetzend ein, weingeistige dagegen führt es rasch in Iodkalium und ameisensaures Kali über.

Iodäthyl.

13. Iodäthyl oder Äthyliodür, welches sich zur Darstellung vieler zusammengesetzter Weinätherarten und ebenso der sogenannten Doppel-Aethere so vortrefflich eignet und neuerdings ausserdem noch in mehrfacher anderer Beziehung so wichtig geworden ist, wird am zweckmässigsten unter Anwendung von rothem Phosphor nach dem von F. Beilstein und R. Rieth verbesserten Personne'schen Verfahren bereitet. Man übergiesst in einem kurzhalsigen Destillirkolben mit flachem Boden 10 Th. rothen Phosphor mit 50 Th. alkoholisirtem Weingeist, trägt dann unter Schütteln 100 Th. trockenes Iod allmälig ein, verschliesst den Kolben lose, lässt denselben durch 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und unterwirft dann den Inhalt der Destillation aus dem Wasserbade mit Anwendung eines Mitscherlich'schen Kühlers (Fig. 46). Iodäthyl nebst etwas Weingeist destilliren über; im Destillirkolben bleiben Aetherphosphorsäure, Wasser und der überschüssige Phosphor zurück. Der Vorgang selbst entspricht nachstehender Gleichung:



$$P + 5I + 6C^4H^6O^2 = 5C^4H^5,I + 2HO.C^4H^5OPO^5 + 4HO.$$

Das Destillat wird zunächst mit Wasser unter Zusatz von wenig Aetznatronlauge, dann mit reinem Wasser wiederholt gewaschen, schliesslich mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert und aus dem Wasserdampfe rectificirt.

Der oben erwähnte Rückstand im Destillirkolben wird in eine Porcellanschaale entleert, durch wiederholtes Waschen mit Wasser der überschüssige Phosphor von der anhängenden Säure befreit, getrocknet und zu einer nächsten Operation verwendet; die saure wässerige Flüssigkeit enthält Aetherphosphorsäure, kann bis zur Syrupsdicke concentrirt und als solche aufbewahrt werden. Mit entwässertem essigsaurem Natron destillirt, liefert sie reinen Essigäther und phosphorsaures Natron als Rückstand.

Dessen Eigenschaften

Das Iodäthyl ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 1,946 spec. Gew. bei + 16° C., durchdringendem ätherartigen Geruche, siedet zwischen 70 und 72° C., ist nicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mit Weingeist und Aether mischbar. Dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt, zerfällt es in Iod und Aethyl, an der Luft in Iod und Aethyloxyd, färbt sich daher in beiden Fällen braun. Durch Schütteln mit etwas Kalilauge kann das freie Iod weggenommen werden. Chlor verwandelt das Iodäthyl unter Abscheidung von Iod in Chloräthyl; eine wässerige Kalilösung wirkt nur sehr langsam auf Iodäthyl ein, eine weingeistige Kalilösung dagegen giebt damit Iodkalium und Weingeist.

und Umwandelung.

In weingeistiger Lösung wird das Iodäthyl durch Silbersalze in derselben Weise zersetzt wie die Iodalkalimetalle; es schlägt sich Iodsilber nieder und die Lösung enthält die dem angewandten Silbersalz entsprechende Aethylverbindung (Löwig). Auch beim Erhitzen von Silbersalzen mit trockenem Aethyliodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. findet dieselbe Umsetzung statt. So erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd salpetersaures Aethyloxyd und Iodsilber ($C^4H^5I + AgONO^5 = AgI + C^4H^5O,NO^5$); mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man kohlensaures Aethyloxyd, mit pyrophosphorsaurem Silberoxyd beim Erwärmen pyrophosphorsaures Aethyloxyd ($2AeO,bPO^5$), mit Silberoxyd beim Erwärmen Aether ($C^4H^5I + AgO = C^4H^5O + AgI$). — Ueber das Verhalten des Iodäthyls zu den Metallen vgl. S. 277.

## 7. Alkoholène.

Alkoholène.

§ 146. Die **Alkoholène** entstehen aus den Alkoholen durch Entziehung allen Sauerstoffs in Verbindung mit der entsprechenden Menge Wasserstoff in Form von Wasser, was mittelst conc. Schwefelsäure, noch besser mittelst Chlorzink leicht bewerkstelligt werden kann. Ist daher die allgemeine Formel eines Alkohols = $C^nH^{n+2}O^2$ (wenn C = 6 und O = 8), so ist die allgemeine Formel des entsprechenden Alkoholens = $C^nH^n$. Sie sind somit unter einander sämmtlich isomer, oder vielmehr polymer. Die specielle Benennung ist von den Namen des Alkoholradicals abgeleitet, z. B. Methylen = $C^2H^2$, Aethylen = $C^4H^4$, Propylen = $C^6H^6$, Butylen = $C^8H^8$, Amylen = $C^{10}H^{10}$ u. s. w. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie entweder gasförmig (Methylen, Aethylen), oder flüssig (Amylen), oder fest (Melen = $C^{60}H^{60}$), bieten aber auch in dieser Beziehung, sowie in Beziehung auf Siedpunkt, Dampfdichte und andere specielle Eigenthümlichkeiten mehrfache Beispiele von Metamerien dar. Sie werden von concentrirtester Schwefelsäure absorbirt und in saure schwefelsaure Aethersalze übergeführt (z. B. $C^4H^4 + 2HOSO^3 = HO,C^4H^5O2SO^3$), aus welchen durch Behandlung mit Wasser der ursprüngliche Alkohol wieder regenerirt werden kann (Berthelot). — Sie gehen theils unmittelbar, theils mittelbar mit den Oxygenoiden Verbindungen ein, in welchen die letztern zu 2 Aeq. enthalten sind, und können, wesentlich unter Anwendung der Iodverbindungen, in zweisäurige Aetherbasen und zweisäurige Alkohole (Glycole) übergeführt werden. Iodäthylen, $C^4H^4I^2$, z. B. giebt mit essigsaurem Silberoxyd: $2AgI + C^4H^4O^2\overline{2Ac}$, d. h. essigsaures Aethylenoxyd, und

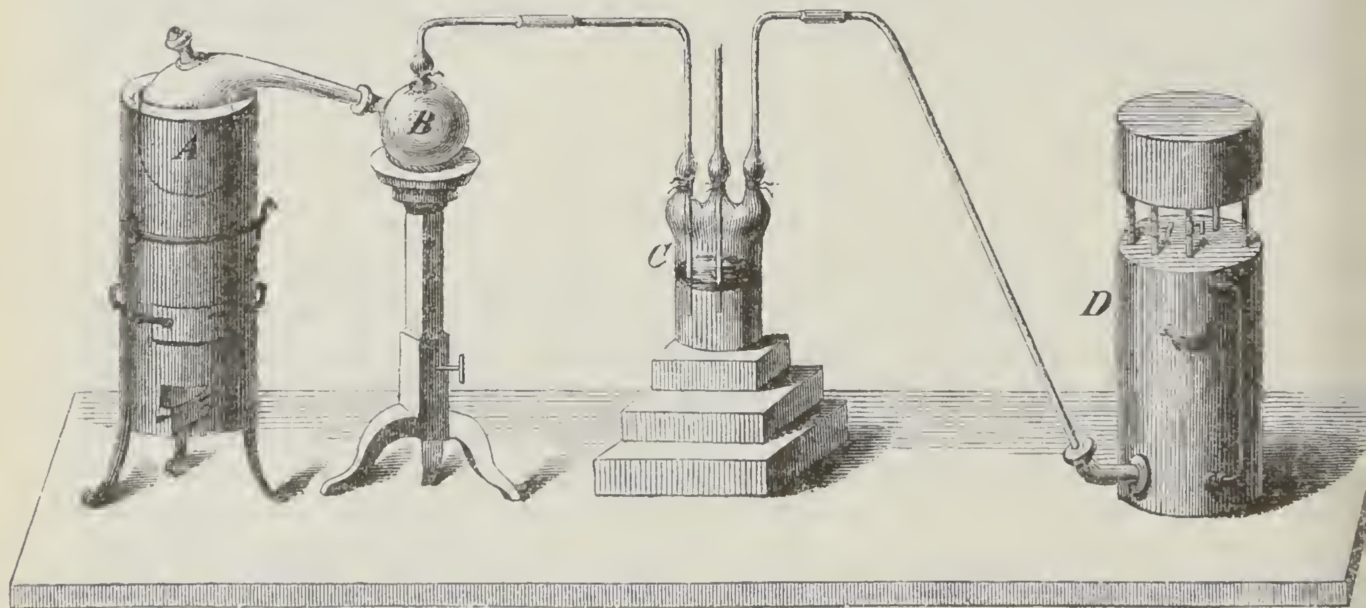
dieses mit Kalihydrat: 2KOAc und $C^4H^6O^4$, d. h. zweisäurigen Aethylenalkohol (Aethylenglycol), welcher unter den dazu günstigen Verhältnissen 4 Aeq. Sauerstoff aufnehmen kann und dadurch zu 2HO und $HO,C^4H^3O^5$, d. h. Aethylenalkoholsäure (Glycolsäure, Oxyessigsäure, Essigmilchsäure) wird (vgl. § 147. A. h.).

Alkoholène von pharmaceutischem Interesse sind besonders:

Oelbildendes Gas.

1. Aethylèn (auch Aethèn genannt). Es führt gewöhnlich den Namen ölbildendes Gas (Elaylgas), weil es, mit feuchtem Chlorgas zusammengebracht, unter Aneignung eines gleichen Volums des letztern zu einer ölartigen Flüssigkeit sich verdichtet. Bei Bereitung von Aethylengas durch Erhitzen einer aus 1 Th. Weingeist von 85 bis 90 % und 4 Th. englischer Schwefelsäure bestehenden Mischung findet, besonders gegen das Ende der Operation, sehr häufig starkes Aufschäumen und in Folge dessen Uebersteigen statt. Diesem Uebelstande kann, wie Wöhler zuerst beobachtet, leicht vorgebeugt werden, wenn man in das Gemisch soviel ausgewaschenen trockenen Kiessand schüttet, dass es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse bildet, und diese nun erhitzt. Es findet kein Aufblähen statt, die Zersetzung kann bis zum Ende geführt werden, und man erhält fast den ganzen Kohlenstoffgehalt des Weingeistes in Form von Aethylengas. Von 50 Grm. Weingeist von 80 % erhielt Wöhler über 22 Liter Gas. Man bedient zur Ausführung der Operation des nachverzeichneten Apparats (Fig. 94). In der

Fig. 94.




Retorte *A* ist das Gemisch aus Weingeist, Schwefelsäure und Sand enthalten, die Vorlage *B* ist zur Aufsammlung der überdestillirenden Flüssigkeit bestimmt, die Woulf'sche Flasche *C* enthält verdünnte Aetznatronlauge, durch welche dem durchströmenden Gase die beigemengte schwefelige Säure entzogen wird: das gewaschene Gas wird in dem mit Wasser gefüllten Gasreservoir *D* gesammelt. Die Operation ist vollendet, sobald dicke weisse Nebel in der Retorte und in der Vorlage *B* sich zu zeigen beginnen. Man zieht die mittelst eines Stückchens Kautschuckrohrs mit einander verbundenen Verbindungsröhren zwischen *B* und *C* auseinander und hebt die Retorte aus dem Sande heraus. — Anstatt der concentrirten Schwefelsäure kann nach Wagner auch eine syrupsdicke Lösung von Chlorzink in Weingeist benutzt werden. Das Aethylengas wird dabei ohne alle anderen Nebenproducte gewonnen, und das zurückbleibende Chlorzink kann nach vorgängiger Entwässerung immer wieder benutzt werden.

Bereitung von ölbildendem Gas nach Wagner.

Das Aethylengas entsteht ausser bei der eben beschriebenen Einwirkung eines Uebermaasses von Schwefelsäure oder von Chlorzink auf Weingeist noch in man-

chen anderen Fällen, so besonders in grosser Menge bei schnellem und hohem Erhitzen vieler nicht flüchtiger organischer Körper, z. B. der Harze, fetten Oele, des Holzes und der Steinkohlen, und gehört zu den wesentlich leuchtenden Gemengtheilen des aus letzteren gewonnenen Leuchtgases. Von allen fremdartigen Einmengungen befreit ist es farblos, von unangenehmem erstickenden Geruche, einem spec. Gew. = 0,968 bei 0°, durch starken Druck und eine bis auf — 100° geführte Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtbar, in Wasser wenig, in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen etwas mehr löslich. Mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gemengt, verpufft es bei Annäherung eines entzündeten Körpers mit grosser Heftigkeit; zur vollständigen Verwandlung in Wasser und Kohlensäure bedarf es sein dreifaches Volum Sauerstoffgas.

Wasserfreie und rauchende Schwefelsäure absorbiren das Aethylengas und erzeugen damit eine eigenthümliche Verbindung, Carbylsulfat genannt, welche auch gebildet wird, wenn man Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch reinen Aether (Aethyloxyd) absorbiren lässt, und deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^4H^44SO^3$ (vielleicht $C^4H^4O^22S^2O^5$) entspricht. Sie giebt in Berührung mit Wasser zur Entstehung mehrerer gepaarter Schwefelsäuren Veranlassung, von denen besonders die Aethionsäure und die Isäthionsäure Gegenstände ausführlicher Untersuchungen gewesen sind. Doch haben diese Untersuchungen bis dahin noch nicht zu einer unzweifelhaften Feststellung der rationellen Zusammensetzung der einen so wie der andern Säure geführt. Der äthionsaure Baryt enthält die Elemente von 2 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und 4 Aeq. Schwefelsäure. Er ist in Wasser löslich, wenig in Weingeist, in der Wärme leicht zersetzbar. Der isäthionsaure Baryt enthält die Elemente von 1 Aeq. Baryt, 1 Aeq. Aethyloxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure. Er wird vom Weingeist in viel reichlicherer Menge als das vorhergehende Salz gelöst, erleidet bei + 300° noch keine Zersetzung und liefert bei stärkerer Erhitzung weder Weingeist noch Aether unter seinen Zersetzungsproducten. Isäthionsaures Ammoniumoxyd zerfällt durch Erhitzung bis auf 220° C. in Wasser und Taurin (vgl. § 172), einen in der Galle vorkommenden krystallisirbaren schwefelreichen Körper. Die Isäthionsäure ist isomer mit Aetherschwefelsäure.

Verwandlung durch Schwefelsäure.

---

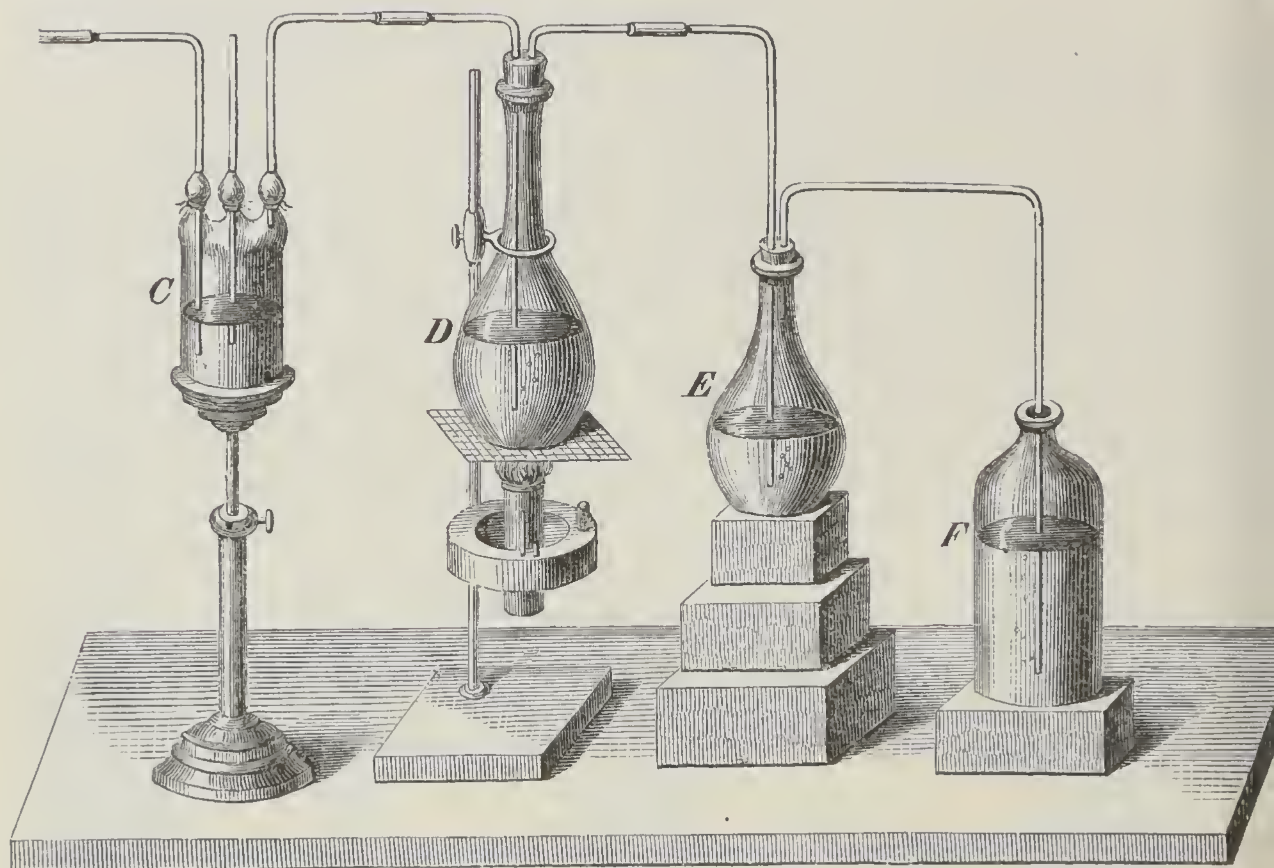
Aethylengas und Chlorgas im feuchten Zustande in einem Ballon zusammengebracht verdichten sich, wie schon erwähnt, zu einer ölartigen, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit, welche gewöhnlich Oel des ölbildenden Gases oder auch holländische Flüssigkeit genannt wird, weil sie von einem Vereine holländischer Chemiker, die sich zu Ende des vorigen Jahrhunderts zu gemeinschaftlichen chemischen Arbeiten verbunden hatten, zuerst erzeugt und beschrieben wurde. Sie wird auch Chlorelayl, Elaylchlorür, Chlorätherin genannt, der rationelle Name ist aber Chloräthylen oder Aethylenchlorid (*Aethylenum chloratum* Ph. Germ. 1872) = $C^4H^4Cl^2$. Die Verbindung lässt sich leicht in grösserer Menge darstellen, indem man Aethylengas bei seinem Austritte aus dem Waschgefässe *C* (Fig. 95) langsam in eine nur schwach erwärmte chlorentwickelnde Mischung aus zweifach-chromsaurem Kali und concentrirter Salzsäure einströmen lässt. Das Gefäss mit der chlorentwickelnden Mischung *D* (Fig. 95) ist dann weiter mit einer Wasser enthaltenden Woulf'schen Flasche *E* und diese endlich mit einer gewöhnlichen weitmündigen Flasche *F*, worin dünne Kalkmilch sich befindet, verbunden. Sobald die Mischung in der Flasche *D* grün geworden, die Chlorentwickelung somit vollendet ist, wird das Zuströmen von Aethylengas unterbrochen, und der Inhalt der Flasche *D* nun bis zum Sieden erhitzt. Das Chloräthylen destillirt über und sammelt sich in der Flasche *E* am Boden. Es wird zunächst mit alkalischem Wasser gewaschen, sodann mit Schwefelsäure, bis keine Schwärzung mehr eintritt, wiederholt geschüttelt und dann aus dem Wasserbade rectificirt. — Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man in erwärmtes flüssiges Fünffach-Chlorantimon ($SbCl^5$) so lange Aethylengas einströmen lässt, als es noch davon absorbirt wird, und das Product dann destillirt. Das Fünffach-Chlorantimon wird zunächst zu Dreifach-Chlorantimon reducirt, welches mit dem gleichzeitig entstandenen Chloräthylen eine Verbindung ($SbCl^3,C^4H^4Cl^2$) erzeugt, welche bei der Destillation in ihre nächsten Bestandtheile zerfällt. Das Destillat

Holländische Flüssigkeit.

Verschiedene Ansichten über deren chemische Constitution.

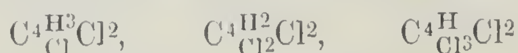
wird wie im Vorhergehenden gereinigt. Oder man lässt gleichzeitig Aethylengas und Chlorgas in das Antimonchlorid einströmen — das reducirte Antimonchlorid wird fortdauernd regenerirt und die Bildung von Chloräthylen geht ununterbrochen vor sich (A. W. Hofmann).

Fig. 95




Eigenschaften des reinen Chloräthylens.

Das reine Chloräthylen ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem chloroformähnlichen Geruche, süsslichem Geschmack, einem specifischen Gewichte = 1,254 bei + 15° C., siedet bei 85° C., ist in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge nicht verändert, durch eine weingeistige Kalilösung aber in Chlornatrium und die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung $C^4H^3Cl$ oder $C^4{}^{H^3}_{Cl}$ (gechlortes Aethylen, auch Vinylchlorid genannt) zerlegt. Man hat in neuerer Zeit das Chloräthylen als anästhesirendes Mittel anzuwenden versucht, doch darf es in dieser Beziehung nicht mit dem damit isomeren einfach-gechlorten Chloräthyl = $C^4{}^{H^4}_{Cl}Cl$, einem wesentlichen Gemengtheile des Aran'schen Aethers (vgl. S. 290), verwechselt werden. Dieses besitzt ein spec. Gew. = 1,174, siedet bei + 64° C. und wird durch eine weingeistige Kalilösung nicht verändert. Durch Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlichte kann das Chloräthylen allmälig in die gechlorten Verbindungen



$$C^4{}^{H^3}_{Cl}Cl^2, \qquad C^4{}^{H^2}_{Cl^2}Cl^2, \qquad C^4{}^{H}_{Cl^3}Cl^2$$

und endlich in $C^4Cl^4Cl^2$ oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff = $C^2Cl^3$ (vgl. S. 194) übergeführt werden. Das letztere Product allein ist mit dem in gleicher Weise als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl erhaltenen identisch, die Zwischenproducte dagegen sind, was ihre speciellen Eigenschaften und sicher auch was die chemische Constitution anlangt, von jenen Zwischenproducten verschieden.

Dem Chloräthylen entspricht ein Bromäthylen (siedet bei 132° C., krystallisirt bei 0° und hat ein spec. Gew. über 2) und ein Jodäthylen (farblose Nadeln, welche erst bei + 73° C. schmelzen). — Sauerstoffäthylen (Aethylenoxyd, Aethylenäther)

lässt sich nicht unmittelbar mittelst Aethylengases gewinnen, sondern mittelst Aethylenalkohols (vgl. S. 259); es ist isomer, aber nicht identisch mit Acetaldhyd, siedet schon bei $13\frac{1}{2}^0$ C., ist in Wasser löslich, die Lösung fällt verschiedene Metalle aus ihren Lösungen in Säuren als Oxydhydrate aus.

---

Sumpf- oder Grubengas.

Wird Aethylengas durch ein mit Porcellanscherben gefülltes und bis zum Rothglühen erhitztes Porcellanrohr strömen gelassen, so verwandelt es sich unter Ausscheidung der Hälfte seines Kohlenstoffs in leichtes Kohlenwasserstoffgas oder halbgekohltes Wasserstoffgas = $C^2H^4$, dieselbe wenig leuchtende Gasart, welche wegen ihrer Entstehung in Sümpfen und Morästen als Folge der Verwesung organischer Körper auch Sumpfgas, und wegen ihres Vorkommens in den Klüften der Steinkohlenflötze Grubengas genannt wird, sich aber auch auf Grund gewisser chemischer Verhältnisse, die sie darbietet, als Methylwasserstoff oder Methylhydrür = H, $C^2H^3$ betrachten lässt. Das halbgekohlte Wasserstoffgas ist zu 60—80 % im Leuchtgas enthalten, und kann ziemlich rein und in reichlicher Menge gewonnen werden durch Erhitzen eines Gemenges aus 2 Th. krystallisirtem essigsauren Natron, 2 Th. Natronhydrat und 3 Thl. Aetzkalk und Auffangen des sich hierbei entwickelnden Gases unter Wasser. Es entstehen dabei aus 1 Aeq. Essigsäure $C^4H^3O^3$ unter Theilnahme von 1 Aeq. Wasser 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Sumpfgas oder Methylhydrür, nämlich: $NaOC^4H^3O^3 + NaOHO = 2NaOCO^2 + C^2H^4$ oder $H, C^2H^3$. Sehr rein wird dieselbe Verbindung auch erhalten durch Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser, nämlich: $Zn, C^2H^3 + 2HO = ZnOHO + H, C^2H^3$ (Frankland). Das Sumpfgas ist geruch-, farb- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Metalllösungen, weder durch alkalische noch saure Flüssigkeiten absorbirbar, auch in Wasser nur sehr wenig löslich, nicht positiv giftig, von einem spec. Gew. = 0,559, entzündlich und verbrennt mit schwachleuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure unter Aufnahme seines doppelten Volums Sauerstoffgases; in sehr hoher Temperatur, z. B. beim Hindurchleiten durch weissglühende Röhren, wird es in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt, dessen Volum doppelt so gross ist, als das des ursprünglichen Gases. Trockenes Chlorgas ist im Dunkeln ohne Wirkung auf trockenes Sumpfgas, im Lichte jedoch und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird es zersetzt, und zwar bei günstigen Verhältnissen (directes Sonnenlicht) unter Explosion. Wird das Chlorgas vorher mit einem indifferenten Gas (z. B. Kohlensäuregas) verdünnt und im Uebermaass angewandt, so wird das Grubengas dadurch zunächst in Chloroform (zweifach-gechlortes Chlormethyl) und endlich in Kohlenstoffbichlorid (dreifach-gechlortes Chlormethyl) übergeführt, und es entspricht somit die Endreaction der Gleichung

Dessen Entstehung und Umwandelung.



$$C^2H^4 + 8Cl = 4HCl + C^2Cl^4 \text{ oder } C^2Cl^3, Cl.$$

Umgekehrt kann sowohl Chloroform als auch Kohlenstoffbichlorid durch nascirenden Wasserstoff in Sumpfgas zurückgeführt werden (Melsens). Ein Gemenge aus gleichen Volumen Grubengas und Chlorgas dem zurückgeworfenen Licht ausgesetzt, liefert Chlormethylgas, und dieses durch anhaltendes Erwärmen mit einer conc. Lösung von Kalihydrat Chlorkalium und Methylalkohol (Berthelot).

Bei der Spaltung des Aethylengases in Kohlenstoff und Methylhydrür durch Hitze erleidet ein kleiner Theil desselben eine Spaltung in umgekehrter Richtung, nämlich in freien Wasserstoff und ein kohlenstoffreicheres Gas, Acetylen = $C^4H^2$, welches somit ebenfalls ein Gemengtheil des Leuchtgases ist, ausserdem aber auch noch unter sehr verschiedenen Verhältnissen erzeugt wird (vgl. S. 196), so besonders reichlich, wenn Aetherdampf durch ein bis zum starken Glühen erhitztes Porcellanrohr, welches ausserdem noch mit Porcellanbruchstücken gefüllt ist, um die Berührungspunkte zu vermehren, geleitet wird. Um das bei dieser oder andern Operationen erzeugte Acetylengas zu reinigen, leitet man das Gas in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, wobei Acetylenkupfer entsteht, das in Gestalt eines amorphen rothen Niederschlages sich absondert. Dieser Niederschlag ist Acetylen, dessen Wasserstoff zur Hälfte durch ein Doppelmolecül Kupfer substituirt ist, also $C^4{H \atop Cu^2}$, mit einem wechselnden Gehalt an Kupferoxydul. Chlorwasserstoffsäure führt es in Kupferchlorür und Acetylen über, welches gas-

förmig auftritt. Das Acetylengas ist farblos, von widrigem Geruche, etwas leichter als atmosphärische Luft, mit leuchtender russender Flamme brennbar, schwierig verflüssigbar, in Wasser ziemlich reichlich löslich. Der Kupferverbindung entspricht eine Silberverbindung. Beide sind durch Schlag und Wärme explosiv. Das Acetylengas wird in gleicher Weise wie Aethylengas, nur langsamer. von conc. Schwefelsäure absorbirt und, wie letzteres in Aethyloxydschwefelsäure, in Vinyloxydschwefelsäure, = HO, $C^4H^3O2SO^3$, übergeführt, woraus beim Kochen mit Wasser Vinylalkohol, auch Acetylenalkohol genannt (isomer mit Acetaldehyd und Aethylenoxyd oder Glycoläther) erhalten wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem reizenden Geruche, etwas über 100° C. siedend, mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar und aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kali abscheidbar.

---

Amylen.

2. Amylen. Das Alkoholen des Amylakohols oder das Amylen ist in neuerer Zeit als anästhesirendes (d. h. das Gefühlsvermögen abstumpfendes) Mittel empfohlen und in Anwendung genommen worden. Es wird zu diesem Zwecke folgendermaassen dargestellt: Man wägt in einem Destillirkolben mit flachem Boden 1 Gewichtsth. gereinigten Amylalkohol, fügt dazu ein gleiches Gewicht Chlorzink, befördert durch gelindes Erwärmen und Schütteln die Auflösung und unterwirft dann die syrupsdicke Flüssigkeit der Destillation aus dem Sandbade, indem man den Kolben mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines im rechten Winkel gebogenen, mindestens 2 Fuss langen Glasrohrs mit einem Mitscherlich'schen Kühlapparat (S. 70) in Verbindung setzt. Ein grosser Theil des Amylalkohols wird hierbei in Wasser, welches in das Chlorzink geht, und in Amylen zerlegt, welches überdestillirt, während der unverändert verflüchtigte Amylalkohol in Folge seines viel höheren Siedpunktes sich schon in dem aufsteigenden Rohre verdichtet und zurückfliesst. Das Destillat wird aus dem Wasserbade bei einer + 60° C. nicht übersteigenden Temperatur rectificirt und das Rectificat abermals in gleicher Weise, aber bei einer + 40° C. nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt. Die Rückstände bei beiden Rectificationen bestehen zum Theil aus unverändertem Amylalkohol und einer oder mehreren polymeren Modificationen des Amylens (Paramylen und Metamylen), welche Producte der Einwirkung der Wärme auf das Amylen sind und wesentlich zunächst durch einen bedeutend höheren Siedpunkt von letzterem sich unterscheiden. Die Ausbeute an ächtem Amylen ist verhältnissmässig nicht bedeutend.

Das reine Amylen ist ein klares, farbloses, sehr dünnflüssiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum, von eigenthümlichem, nicht angenehmen Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,665 bei + 12° C., siedet zwischen 37 und 39° C. und ist sehr leicht entzündlich. Das im Handel vorkommende Amylen hat mehrentheils einen viel höheren Siedpunkt, in Folge eines erheblichen Gehalts an Paramylen, auch färbt sich rectificirte Schwefelsäure damit gewöhnlich mehr oder weniger gelblichroth in Folge eines Gehaltes an Amylalkohol. — Mit dem Amylen isomer, oder vielmehr heteromer, ist das Aethyl-Allyl = $C^4H^5$, $C^6H^5$, welches beim Erwärmen von Allyliodür mit Zinkäthyl erzeugt wird.

## 8. Die organischen Säuren.

Organische Säuren.

§ 147. In Pflanzen und Thieren kommen als Erzeugnisse der organischen Lebensthätigkeit Körper vor, welche durch die Reactionen, welche sie auf Geschmacksorgane und Pflanzenfarben ausüben, ganz besonders aber durch ihr chemisches Verhalten zu den Basen, deren Basicität sie neutralisiren und mit welchen sie in bestimmten Verhältnissen zu Salzen sich vereinigen, den Mineral- oder anorganischen Säuren sich anreihen. Man nennt diese Körper bezüglich eben dieses Ursprungs und chemischen Verhaltens organische Säuren. Ihre Anzahl ist sehr gross und fort-

dauernd werden deren neue aufgefunden, aber verhältnissmässig nur wenige sind Gegenstände der pharmaceutischen Praxis. Sehr viele von den als organische Säuren bezeichneten Säuren werden übrigens im lebenden Organismus fertig gebildet nicht angetroffen, sondern treten nur als Producte der mannigfachen Umwandlungen auf, welche organische Stoffe unter dem Einflusse chemischer Agentien (Sauerstoff, Alkalien, Mineralsäuren, Fermente) oder auch der Wärme erleiden. Aber auch manche von den Säuren, welche unter solchen Einflüssen ausserhalb des Organismus entstehen, werden im lebenden Organismus hervorgebracht. Von sehr verschiedenen Eintheilungsprincipien ausgehend unterscheidet man verschiedene Gruppen von organischen Säuren. So unterscheidet man z. B.

Eintheilung der organischen Säuren.

A. je nach dem Ursprunge:

a. ausschliesslich vegetabilische Säuren, d. h. Säuren, welche natürlich nur in Pflanzenkörpern angetroffen werden, so z. B. die Fruchtsäuren, Gerbsäuren, Flechtensäuren;

b. ausschliesslich thierische Säuren, d. h. organische Säuren, welche fertig gebildet sich nur im Thierkörper vorfinden, so die Harnsäuren, die Gallensäuren. Sie sind stickstoffhaltig;

c. organische Säuren, welche als Producte sowohl der pflanzlichen als auch der thierischen Lebensthätigkeit auftreten, z. B. viele sogenannte fette Säuren.

B. je nach dem Verhalten in der Wärme:

a. in der Wärme destillirbar oder sublimirbar: flüchtige organische Säuren (z. B. Essigsäure, Benzoësäure und deren Homologe);

b. in der Wärme nicht unverändert verdampfbar: nicht flüchtige organische Säuren (z. B. die Fruchtsäuren);

c. in der Wärme theilweise unverändert verdampfbar, dabei aber zum grossen Theile zersetzt werdend (z. B. die Milchsäuren).

C. je nach der Gleichartigkeit des Vorkommens, der Entstehung und gewissen anderen Verhältnissen. So bezeichnet man gewisse Säuren als

a. Fruchtsäuren, wegen des gemeinsamen Vorkommens in sauren Früchten (Aepfelsäure, Traubensäure, Weinsäure, Citronsäure). Es sind starre, krystallisirbare, nicht flüchtige, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösbare, mehrbasische starke Säuren von noch nicht genau ermittelter näherer chemischer Constitution;

b. Flechtensäuren, wegen des Vorkommens in Flechten (*Rocella*, *Parmelia*, *Lecanora*, *Cetraria*, *Usnea*, *Evernia*), so die Chrysophansäure, Orsellinsäure, Erythrinsäure, Evernsäure, Usninsäure, Vulpinsäure. Es sind krystallisirbare, nicht flüchtige, in Wasser wenig, mehr in Weingeist und Aether lösliche, schwache einbasische Säuren von sehr complexer chemischer Constitution, daher leicht veränderlich. Mit Ammoniak in Berührung nehmen sie leicht Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in Flechtenfarbstoffe (Orseille, Lackmus, Persio u. s. w.) über. Man gewinnt diese Säuren im Allgemeinen durch Auskochen der betreffenden Flechten mit dünner Kalkmilch und Fällen der filtrirten Abkochung mit Salzsäure;

Eintheilung der organischen Säuren.

c. Gerbsäuren, wegen des Vorkommens in den pflanzlichen Gerbematerialien, deren in dieser Beziehung wirksame Principe sie darstellen. Es sind starre, nicht flüchtige, im Wasser und Weingeist, nicht in reinem Aether lösliche, schwache mehrbasische Säuren, von ziemlich complexer näherer chemischer Constitution, daher leicht veränderlich. Die wässerige Lösung fällt Leimlösung, verwandelt die thierische Haut in Leder, fällt Eisenoxydlösung blau oder grün. Es gehören dahin die Galläpfelgerbsäure, Eichengerbsäure, Chinagerbsäure, Kinogerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure (*Morus tinctoria*);

d. Harzsäuren oder saure Harze, wohin besonders die natürlichen Oxydationsproducte der Camphène (die Pinin- und Sylvinsäure, die Copaivasäure), ferner die Harzsäuren des Guajaks gehören. Sie sind fest, krystallisirbar, schmelzen in der Wärme, lassen sich aber unzersetzt nicht werflüchtigen, sind in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist, geben mit Alkalien im Wasser lösliche Verbindungen, sogenannte Harzseifen, welche durch Kochsalz nicht ausgefällt werden, mehrentheils aber durch überschüssiges Alkali (Ausnahme die Guajakharzseife);

e. Gallensäuren, d. h. die mit sauren Eigenschaften begabten Gemengtheile der thierischen Galle. Es sind nichtflüchtige, feste, zum Theil auch krystallisirbare Säuren von sehr complexer chemischer Constitution, daher auch leicht veränderlich und zersetzbbar. In pharmaceutischer Beziehung sind insbesondere die beiden Säuren der Ochsengalle, die Glyco- und Taurochlolalsäure, von Interesse (vgl. § 172);

f. aromatische Säuren: es sind Gemengtheile oder saure Oxydationsproducte aromatischer ätherischer Oele und Balsame, z. B.

Benzoësäure, Oxydationsproduct des ätherischen Mandelöls, Zimmtöls, Gemengtheil des Benzoëharzes, Perubalsams u. a. (vgl. § 162);

Toluylsäure, Oxydationsproduct des sauerstofffreien Gemengtheils des Römischen Kümmelöls oder Cymens (vgl. S. 238);

Cuminsäure, Oxydationsproduct des sauerstoffhaltigen Gemengtheils des Römischen Kümmelöls oder Cuminols (vgl. S. 238);

Zimmtsäure, Oxydationsproduct des Zimmtöls, Gemengtheil des Perubalsams, flüssigen Storax u. a., auch Abkömmling der Benzoësäure (vgl. § 165);

Salicylsäure, Oxydationsproduct des ätherischen Oels von *Spirea Ulmaria*, auch Gemengtheil des ätherischen Gaultherialöls;

Anissäure, Oxydationsproduct des ätherischen Anis-, Fenchel- und Baldrianöls;

Nelkensäure, Gemengtheil des ätherischen Nelkenöls.

Es sind krystallisirbare (mit Ausnahme der flüssigen Nelkensäure), flüchtige, in Wasser wenig, in Weingeist und Aether reichlich lösliche einbasische Säuren, welche besonders durch die Eigenschaft charakterisirt sind, im thierischen Organismus in substituirte stickstoffhaltige Säuren übergeführt zu werden, dadurch entstanden, dass aus dem Radical 1 Atom

Wasserstoff aus-, und dafür 1 Molecül Amidacetoxyd oder Acetoxylamid ($= C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^2$) eintritt, wodurch z. B. aus Benzoësäure Benzursäure oder Hippursäure, entsteht. Diese substituirten stickstoffhaltigen Säuren, welche übrigens noch auf anderweitigem Wege gewonnen werden können (vgl. § 164), zerfallen in Berührung mit faulenden Stoffen oder beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure unter Theilnahme von 2HO in die ursprüngliche stickstofffreie Säure und Glycocoll oder Amidoessigsäure ($= HO, C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^3$). Eintheilung der organischen Säuren.

Manche von den genannten aromatischen Säuren treten übrigens auch als Umwandelungsproducte entfernter stehender organischer Stoffe unter dem Einflusse chemischer Agentien auf und werden wohl auch auf diesem Wege zu technischen Zwecken künstlich erzeugt, so Benzoësäure unter Verwendung von Naphthalin (vgl. § 162), Salicylsäure unter Verwendung von Phenol oder Phenylsäure (vgl. S. 250).

g. Alkoholsäuren, saure Oxydationsproducte der einsäurigen Alkohole, aus denen sie unter Austritt von 2H in der Form von Wasser und Einwirkung von 4O entstehen, z. B. Weinalkohol $= C^4H^6O^2 + 4O$ giebt $2HO + HO, C^4H^3O^3$ (Weinalkohol- oder Essigsäurehydrat).

Die in solcher Weise aus den Alkoholen der Methylakoholreihe entstehenden Alkoholsäuren sind identisch mit den fetten Säuren der Ameisensäurereihe; die Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe gehören den sogenannten aromatischen Säuren an. Es sind einbasische, krystallisirbare, verflüchtigbare, mit Wasser nicht immer mischbare, in Weingeist und Aether mehrentheils lösliche Säuren (vgl. S. 306 und 311);

h. Glycolsäuren, d. h. saure Oxydationsproducte der Glycole oder zweisäurigen Alkohole, und aus diesen in ähnlicher Weise, ebenfalls unter Aufnahme von 4O, wie die vorhergehenden aus den einsäurigen Alkoholen entstehend, z. B. Propylenglycol $= C^6H^8O^4 + 4O$ giebt 2HO und HO, $C^6H^5O^5$ (Propylenglycol- oder Milchsäure). Sie sind identisch mit den Säuren, welche auch als Milchsäuren, Oxysäuren und aldehydirte Ameisensäuren bezeichnet werden.

Es sind theils syrupige, theils krystallisirbare, unzersetzt nicht vollständig verflüchtigbare einbasische Säuren, mehrentheils in Wasser, Weingeist und Aether löslich.

i. fette Säuren, d. h. die sauren Producte der Verseifung der verseifbaren Fette, sofern sie mehrentheils ebenfalls eine fettige Beschaffenheit darbieten. Man unterscheidet zunächst zwei Hauptgruppen solcher Säuren, nämlich fette Säuren der Ameisensäurereihe (deren allgemeine Formel $= C^nH^nO^4$) und fette Säuren der Acrylsäurereihe (allgemeine Formel $= C^nH^{n-2}O^4$) (vgl. unter D. a. und b.);

k. Brenz- oder pyrogene Säuren, d. h. die eigenthümlichen sauren Producte der trockenen Destillation nicht flüchtiger organischer Säuren, aus letztern unter Austritt von Wasser (Brenzäpfelsäure, αBrenzcitronsäure) oder von Kohlensäure (Brenzgallussäure, Brenzmeconsäure) oder von beiden zugleich (Brenzweinsäure, Brenzschleimsäure) entstehend.

D. nach Homologieen, d. h. nach Gruppen, deren Glieder bei unverändert bleibendem Gehalt an Sauerstoff-Atomen durch einen Mehr- oder Mindergehalt von je $C^2$ und $H^2$ oder einem Vielfachen davon sich unterscheiden, ausserdem aber ein gleiches allgemeines chemisches Verhalten zeigen. So z. B.

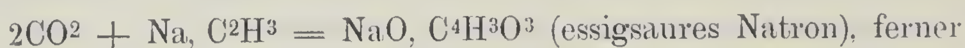
Organische Säuren: $C^nH^nO^4$

a. Die homologe Reihe der Säuren, deren elementare Zusammensetzung im hydratischen Zustande der allgemeinen empirischen Formel $C^nH^nO^4$ oder $HO,C^nH^{n-1}O^3$ entspricht, und deren niederstes Glied die Ameisen- oder Formylsäure = $C^2H^2O^4$ oder = $HO,C^2HO^3$ ist, daher auch die Bezeichnung Säuren der Ameisen- oder Formylsäurereihe. Das bekannte höchste Glied ist die Melissinsäure = $C^{60}H^{60}O^4$ oder $HO,C^{60}H^{59}O^3$.

Es sind einbasische verflüchtigbare Säuren von, bei den niedern Gliedern, um je 19—20° steigendem Siedepunkt; die niederen Glieder sind flüssig, die höheren starr, in der Wärme aber schmelzbar; die niederen Glieder sind mit Wasser mehr oder weniger mischbar, in Weingeist und Aether löslich, die höheren sind in Wasser nicht löslich, löslich in Weingeist, noch mehr in Aether, fettig im Anfühlen. Sie sind identisch mit den oben als fette Säuren des Formylreihe und als Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe bezeichneten Säuren, und treten, wie schon erwähnt, beim Verseifungsprocesse als Educte, bei der Oxydation der Alkohole und der entsprechenden Aldehyde als Producte auf. — Durch nascirenden Wasserstoff können sie in die ursprünglichen Alkohole und Aldehyde zurückgeführt werden.

Anderweitige theoretisch interessante allgemeine Erzeugungsweisen dieser Säuren sind noch folgende:

α. Einwirkung von Kohlensäuregas auf die Verbindungen von Aetherradicalen mit Natrium, z. B.

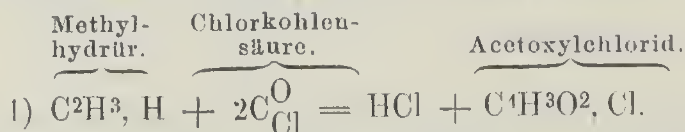


$$2CO^2 + Na, C^2H^3 = NaO, C^4H^3O^3$$ (essigsaures Natron), ferner

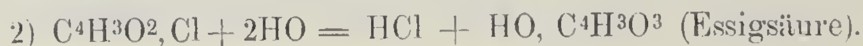


$$2CO^2 + Na, C^4H^5 = NaO, C^6H^5O^3$$ (propionsaures Natron);

β. Ueberführung der Hydrüre der Aetherradicale zunächst in Oxychlorüre und hierauf Zersetzung dieser letzteren durch Wasser, z. B.



$$1)\ \underbrace{C^2H^3, H}_{\text{Methylhydrür.}} + \underbrace{2C{}^{O}_{Cl}}_{\text{Chlorkohlensäure.}} = HCl + \underbrace{C^4H^3O^2, Cl}_{\text{Acetoxylchlorid.}}$$



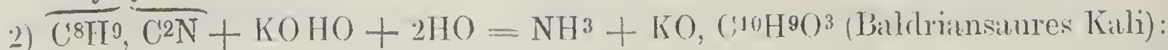
$$2)\ C^4H^3O^2, Cl + 2HO = HCl + HO, C^4H^3O^3$$ (Essigsäure).

Acetoxylchlorid oder -chlorür (fälschlich auch zuweilen als Acetylchlorür bezeichnet) entsteht, ausser in der angegebenen Weise, noch in anderweitiger Art (vgl. 308) und ebenso dessen Homologe: Propioxylchlorür, Butoxylchlorür u. s. w.

γ. Einwirkung von Kalilauge auf die Cyanverbindungen der Aetherradicale, z. B.



$$1)\ \underbrace{C^2H^3, C^2N}_{\text{Methylcyanür.}} + KOHO + 2HO = NH^3 + KO, C^4H^3O^3$$ (Essigsaures Kali);



$$2)\ \underbrace{C^8H^9, C^2N}_{\text{Butylcyanür.}} + KOHO + 2HO = NH^3 + KO, C^{10}H^9O^3$$ (Baldriansaures Kali);

Rücksichtlich der chemischen Constitution oder der rationellen Formel dieser Säuren sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Zur Zeit Lavoisier's betrachtete man die organischen Körper als unmittelbare ternäre oder quaternäre Verbindungen erster Ordnung, deren specielle Verschie-

denheit in Bezug auf Neutralität, Sauerheit, Auflöslichkeit und Nichtauflöslichkeit in Wasser wesentlich durch das verschiedene relative Gewichtsverhältniss ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts bedingt werde. Seien diese beiden Elementarstoffe darin in dem Verhältnisse wie im Wasser enthalten, so sei der Körper neutral und in Wasser löslich (z. B. die Zuckerarten): walte dagegen der Wasserstoff vor, so sei der Körper zwar neutral, aber in Wasser unlöslich (z. B. die Fette, die Harze): vorwaltender Sauerstoff dagegen bedinge Löslichkeit in Wasser und Sauerheit (z. B. die Fruchtsäuren). In jener Zeit, da die quantitative elementare Zusammensetzung nur einer sehr beschränkten Anzahl organischer Producte mit Sicherheit bekannt war, konnte diese Ansicht im Allgemeinen wohl als zutreffend gelten, später aber nicht mehr. In der Essigsäure, Chinasäure z. B. sind Wasserstoff und Sauerstoff genau in demselben Verhältniss wie im Zucker enthalten. In den aromatischen und den höheren fetten Säuren ist Wasserstoff in weit grösserem Verhältnisse, als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Sauerstoff erforderlich, enthalten. — Berzelius betrachtete die organischen Säuren als ähnlich wie die anorganischen constituirt, d. h. als aus Sauerstoff einerseits und einem Radical anderseits bestehend, welches letztere aber nicht, wie bei den anorganischen Säuren, einfach, sondern selbst wieder zusammengesetzt sei, und zwar mehrentheils aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Diesen einzelnen organischen Radicalen gab er nun besondere von dem Namen der Säure oder anderen Verhältnissen abgeleitete Eigennamen, und zwar mit der Endsilbe yl, wenn die Elementarbestandtheile dieses supponirten Radicals Kohlenstoff und Wasserstoff, an, wenn dieselben Kohlenstoff und Stickstoff, und en, wenn sie Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff waren. Daher die Bezeichnungen Acetylsäure, Tartrylsäure, Cyansäure, Lithensäure (Blasensteinsäure). Durch die Entdeckung der Hippursäure (Liebig 1829), der Mandelsäure (Winkler 1836) und der Oxaminsäure (Balard 1842) und zunächst durch die nähere Erkenntniss der verschiedenen Entstehungs- und Zersetzungsweisen dieser und ähnlicher Säuren wurde nachträglich die Nichtdurchführbarkeit auch dieser Anschauungsweise nachgewiesen und ausserdem das Vorhandensein von organischen Säuren festgestellt, deren Sauerstoff zum Theil auch dem Radical angehören kann, sei es nun unmittelbar oder im Zustande eines sauerstoffhaltigen Paarlings oder auch in beiden Formen zugleich. Als die einfachste organische Säure der ersten Art kann die Oxalsäure aufgefasst, und an dieselbe der grössere Theil der bekannten organischen Säuren angereiht werden. Die Oxalsäure ist Carboxylsäure, d. h. das saure Oxyd eines aus je 2 Molecülen Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Radicals (Carboxyl oder Oxaloxyl) = $C^2O^2$, O, welches bei den hier in Rede stehenden Säuren mit Wasserstoff oder einem letztern vertretenden Aetherradical gepaart ist, und wir erhalten somit als rationelle Formel für

Verschiedene Ansichten in Betreff deren chemischer Constitution

Ameisensäurehydrat: HO, $(H, C^2O^2)O$, d. h. Wasserstoff-Carboxylsäure oder Formoxylsäure.

Essigsäurehydrat: HO, $(C^2H^3, C^2O^2)O$, d. h. Methyl-Carboxylsäure oder Acetoxylsäure,

Propionsäurehydrat: HO, $(C^4H^5, C^2O^2)O$, d. h. Aethyl-Carboxylsäure oder Propioxylsäure,

Buttersäurehydrat: HO, $(C^6H^7, C^2O^2)O$, d. h. Propyl-Carboxylsäure oder Butoxylsäure.

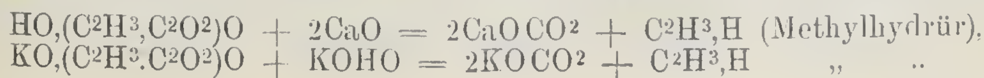
Baldriansäurehydrat: HO, $(C^8H^9, C^2O^2)O$, d. h. Butyl-Carboxylsäure oder Valoxylsäure.

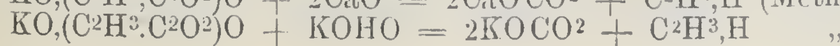
u. s. w.

Diese letztere Anschauungsweise ist besonders geeignet, sowohl die im Vorhergehenden erwähnten allgemeinen Entstehungsweisen, als auch gewisse allgemeine Zersetzungsvorgänge der in Rede stehenden Säuren fasslich zu erklären, so

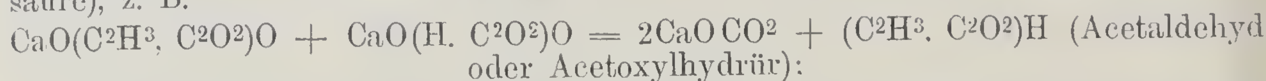
Deren verschiedene Zersetzungsweisen

α. das Auftreten der Hydrüre der Aetherradicale durch Erhitzen der betreffenden Säurehydrate mit Aetzkalk, oder ihrer Alkalisalze mit Alkalihydraten, z. B.


$$HO,(C^2H^3,C^2O^2)O + 2CaO = 2CaO\,CO^2 + C^2H^3,H \text{ (Methylhydrür)}.$$

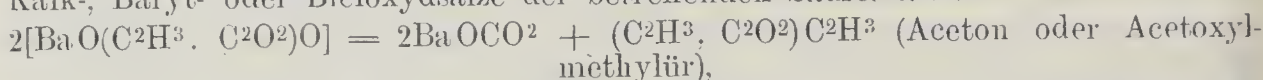

$$KO,(C^2H^3,C^2O^2)O + KOHO = 2KO\,CO^2 + C^2H^3,H \quad \text{„} \quad \text{„}$$

*β.* die Ueberführung in die gleichnamigen Aldehyde durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus gleichen Aequivalenten des Kalksalzes der betreffenden Säure und des Kalksalzes der Ameisensäure (Wasserstoff-Carboxylsäure), z. B.



$CaO(C^2H^3, C^2O^2)O + CaO(H. C^2O^2)O = 2CaO CO^2 + (C^2H^3, C^2O^2)H$ (Acetaldehyd oder Acetoxylhydrür):

*γ.* die Ueberführung in sogenannte Ketone bei der trockenen Destillation der Kalk-, Baryt- oder Bleioxydsalze der betreffenden Säure, z. B.



$2[BaO(C^2H^3. C^2O^2)O] = 2BaOCO^2 + (C^2H^3, C^2O^2)C^2H^3$ (Aceton oder Acetoxylmethylür),

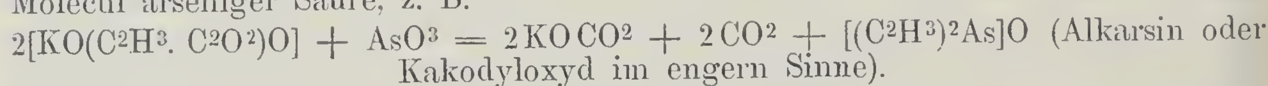
oder durch Wechselwirkung zwischen den Chloriden und den Zinkverbindungen der Aetherradicale, z. B.



$C^4H^3O^2, Cl + C^2H^3, Zn = ZnCl + C^2H^3O^2, C^2H^3$ (Freund);

und Umwandelungen.

*δ.* die Ueberführung in Alkarsine oder Kakodyloxyde durch trockene Destillation eines Gemenges aus 2 Molecülen des Kalisalzes der betreffenden Säure und 1 Molecül arseniger Säure, z. B.



$2[KO(C^2H^3. C^2O^2)O] + AsO^3 = 2KOCO^2 + 2CO^2 + [(C^2H^3)^2As]O$ (Alkarsin oder Kakodyloxyd im engern Sinne).

Es sind somit die Alkarsine im Allgemeinen basische Oxyde von zunächst aus 2 Molecülen Aetherradicalen und 1 Molecül Arsen bestehenden Radicalen zweiter Ordnung, das Alkarsin im engern Sinne also

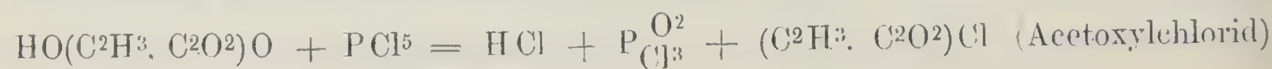
$Me^2As, O$. d. h. Arsendimethyloxyd oder Methyl-Kakodylxyd, welchem entspricht

$Ae^2As, O$. d. h. Arsendiäthyloxyd oder Aethyl-Kakodyloxyd. u. s. w.

Diese Radicale selbst sind isolirbar und gehen, wie mit Sauerstoff, noch mit den übrigen Oxygenoiden, Thioniden und Chloroiden, binäre Verbindungen in verschiedenen Graden der Sättigung ein. So giebt es z. B. ausser dem Kakodyloxyd ($Me^2As. O$ oder KdO) noch eine Kakodylsäure ($Me^2As. O^3$ oder $Kd\,O^3$) u. s. w.

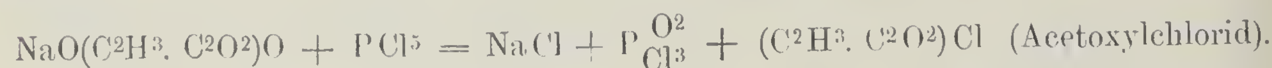
---

Mit dieser supponirten chemischen Constitution der in Rede stehenden Säuren steht nicht minder in Uebereinstimmung, dass deren ausserhalb des gepaarten sauerstoffhaltigen Radicals stehender Sauerstoff durch andere Oxygenoide, so durch Chlor, Brom, Schwefel u. s. w., substituirt werden kann, z. B.



$HO(C^2H^3, C^2O^2)O + PCl^5 = HCl + P{}^{O^2}_{Cl^3} + (C^2H^3, C^2O^2)Cl$ (Acetoxylchlorid)

oder

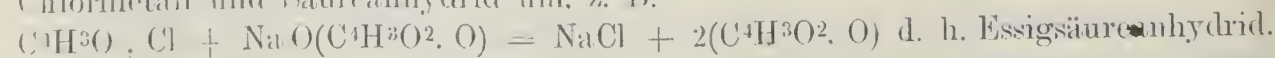


$NaO(C^2H^3, C^2O^2)O + PCl^5 = NaCl + P{}^{O^2}_{Cl^3} + (C^2H^3, C^2O^2)Cl$ (Acetoxylchlorid).

Diese beiden Producte der Reaction, das Phosphoroxychlorid und das Acetoxylchlorid, sind in Folge ihres sehr verschiedenen Siedepunktes (110° beim ersteren, 55° beim zweiten) durch fractionirte Destillation leicht von einander zu trennen.

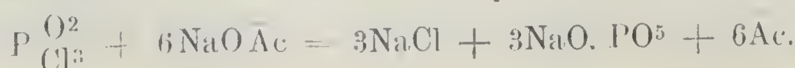
Säure-Anhydride.

Werden die in der angegebenen Weise gewonnenen Chloride mit dem wasserleeren Alkalisalze der betreffenden Säure destillirt, so setzen sich dieselben in Chlormetall und Säureanhydrid um, z. B.



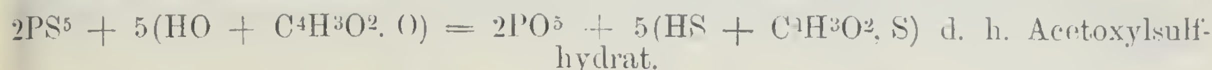
$C^4H^3O, Cl + NaO(C^4H^3O^2, O) = NaCl + 2(C^4H^3O^2, O)$ d. h. Essigsäureanhydrid.

Da die erwähnten Chlorverbindungen selbst aus dem gleichen Salze durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid erhalten werden, so können die Anhydride auch direct durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Salze gewonnen werden, z. B.



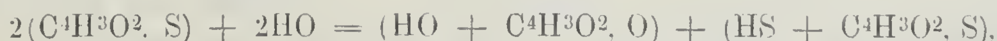
$P{}^{O^2}_{Cl^3} + 6NaOAc = 3NaCl + 3NaO. PO^5 + 6Ac.$

Lässt man, anstatt Phosphorchlorid, Phosphorsulfid ($PS^5$) auf Essigsäurehydrat einwirken, so geht die Reaction zwischen 2 Aeq. des ersteren und 5 Aeq. des letztern vor sich, und die Resultate sind: Phosphorsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Acetoxylsulfid, welche beiden letztern hier jedoch mit einander vereinigt bleiben, nämlich:



$2PS^5 + 5(HO + C^4H^3O^2 . O) = 2PO^5 + 5(HS + C^4H^3O^2 . S)$ d. h. Acetoxylsulfhydrat.

Das reine Acetoxylsulfid entsteht, wenn bei obiger Reaction nicht Essigsäurehydrat, sondern Essigsäureanhydrid genommen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 121° C., zerfällt in Berührung mit Wasser in Essigsäurehydrat und Acetoxylsulfhydrat, nämlich:



$$2(C^4H^3O^2 . S) + 2HO = (HO + C^4H^3O^2 . O) + (HS + C^4H^3O^2 . S),$$

welche durch Abkühlung von einander geschieden werden können, da letzteres bei 17° C. noch flüssig ist. — Das Acetoxylsulfhydrat siedet bei 93° C., und ist eine Art Mercaptan (vgl. S. 274), also Acetoxylmercaptan, und verhält sich in der That Sauerstoffbasen gegenüber einem solchen ähnlich, d. h. wie eine Säure, daher auch die Benennung Thiacetsäure. Diese Verbindungen, welche übrigens auch bei Einwirkung von Acetoxylchlorid ($C^4H^3O^2$. Cl) auf Schwefelkalium und Kaliumsulfhydrat entstehen, wurden von Kekulé entdeckt, und bilden höchst wahrscheinlich, wie das Essigsäureanhydrid, nur ein Glied aus einer Gruppe ähnlicher Verbindungen der sauerstoffhaltigen Radicalen der übrigen Alkoholsäuren.

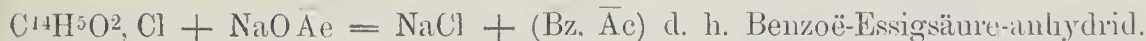
Thiacetsäure.

Auch die aromatischen Säuren (S. 304) können in ähnlicher Weise in Anhydride übergeführt werden, z. B.



$\underbrace{C^{14}H^5O^2, Cl}_{\text{Benzoxylchlorid.}} + NaO\bar{Bz} = NaCl + 2\bar{Bz}$ (Benzoësäureanhydrid).

Wird hierbei anstatt des gleichsäurigen Salzes ein ungleichsäuriges angewandt, so ist das Product eine Verbindung aus zwei ungleichnamigen Anhydriden, und entsprechend den Doppeläthern (vgl. S. 275), z. B.

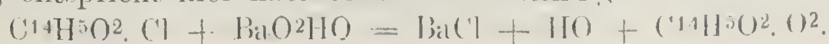


$C^{14}H^5O^2, Cl + NaO\bar{Ac} = NaCl + (\bar{Bz}, \bar{Ac})$ d. h. Benzoë-Essigsäure-anhydrid.

---

Organische Hyperoxyde.

Diese Säureanhydride, einfache und combinirte, sind bei gewöhnlicher Temperatur specifisch schwere ölige Flüssigkeiten oder auch leicht schmelzbare krystallinische starre Körper, mit Wasser nicht mischbar, aber bei längerer Berührung mit letzterem allmälig in Säurehydrate übergehend; in Weingeist und Aether sind sie löslich, die Lösungen reagiren nicht sauer. Es kann denselben, wie zuerst von B. C. Brodie nachgewiesen (vgl. Journ. f. pract. Chemie B. 77 S. 307 u. B. 93 S. 87), unter Vermittelung von reinem Baryumhyperoxyd noch 1 Aeq. Sauerstoff einverleibt und so eine Reihe neuer merkwürdiger Körper erzeugt werden, welche der genannte Forscher als Hyperoxyde organischer Radicale bezeichnet. Werden z. B. 2 Aeq. Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung mit 1 Aeq. Baryumhyperoxyd zusammengebracht und zwar durch sehr allmäliges Zusammenmischen, um jede Wärmeentwickelung zu verhindern, so entsteht essigsaurer Baryt und Acetoxylhyperoxyd ($C^4H^3O^2, O^2$), welches in den Aether übergeht und nach Abfiltriren der ätherischen Lösung und Abdunsten des Aethers bei niedriger Temperatur als eine klebrige Flüssigkeit zurückbleibt, welche noch mit Wasser ausgewaschen wird. Es ist ein in der Wärme sehr explosiver Körper, dessen Darstellung und Handhabung daher die grösste Vorsicht erfordert. Mit Barytwasser zusammengebracht geht es rückwärts in essigsauren Baryt und Baryumhyperoxyd über. Brodie hat auch in gleicher Weise Butoxyl- und Valeroxylhyperoxyd erzeugt. Diese letzteren sind ölähnliche specifisch schwere Flüssigkeiten, weniger leicht zersetzbar als Acetoxylhyperoxyd, daher beim Erwärmen nur schwach explosiv. Benzoxyl- und Cumoxylhyperoxyd stellte Brodie dar, indem er gleiche Aequiv. Baryumhyperoxylhydrat mit Benzoxylchlorid oder Cumoxylchlorid in Wechselwirkung brachte. Der Vorgang entspricht hier nachstehender Gleichung



$$C^{14}H^5O^2 . Cl + BaO^2HO = BaCl + HO + C^{14}H^5O^2 . O^2.$$

Durch Abwaschen zunächst mit Wasser und darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron werden das Chlorbaryum und die geringe Menge nebenbei erzeugter Benzoësäure entfernt, darauf das Benzoxylhyperoxyd mit Aether aufgenommen, aus welcher Lösung es dann beim Abdunsten des Lösungsmittels in gelinder Wärme in grossen glänzenden Krystallen sich abscheidet. Beim Erhitzen etwas über den Siedepunet des Wassers wird es unter schwacher Explosion zersetzt.

Organische Säuren: $C^nH^{n-2}O^4$.

b. Die homologe Reihe der Säuren, deren elementare Zusammensetzung der allgemeinen empirischen Formel $C^nH^{n-2}O^4$ oder im hydratischen Zustande $HO, C^nH^{n-3}O^3$ entspricht. Das niederste Glied ist die Acrylsäure $= C^6H^4O^4$ oder $HO, C^6H^3O^3$, das bekannteste die Oelsäure $= C^{36}H^{34}O^4$ oder $HO, C^{36}H^{33}O^3$, daher auch die Bezeichnungen: Säuren der Acrylsäurereihe und Säuren der Oelsäurereihe.

Es sind einbasische, bei gewöhnlicher Temperatur mehrentheils flüssige, in niederer Temperatur wohl auch krystallisirbare Säuren. Die niedern Glieder sind verflüchtigbar, in Wasser löslich, die höhern Glieder lassen sich unzersetzt nicht destilliren, sind in Wasser nicht löslich, sämmtlich aber in starkem Weingeist und Aether löslich. Sie treten sehr häufig unter den sauren Producten der Verseifung nicht trocknender Oele auf, so Crotonsäure $= C^8H^6O^4$ (vgl. S. 270), eins der sauren Verseifungsproducte des Crotonöls, die Angelicasäure, $= C^{10}H^8O^4$, in dem ätherischen Angelicaöl enthalten, aber auch Product der Verseifung des Peucedanins (eine in *Peucedanum officinale* enthaltene fettige Substanz), die Oel- oder Oleinsäure, die Erucasäure, $= C^{44}H^{42}O^4$, eins der sauren Verseifungsproducte des fetten Senföls u. s. w.

Deren chemische Constitution.

Alle diese Säuren verhalten sich in Betreff ihrer näheren chemischen Constitution wie acetylirte Säuren der Formylsäurereihe, d. h. als Säuren der letztern Gruppe, in deren Radical 1 Molecül Wasserstoff (= H) durch ein Molecül Acetyl ($C^4H^3$) oder Methyl-Carbonyl ($C^2H^3, C^2$) substituirt ist, und in der That zerfallen dieselben bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat unter Freiwerden von Wasserstoff in Essigsäure und eine Säure der Formylsäurereihe, nämlich: $C^nH^{n-2}O^4 + 2KO\,HO = 2H + KO, C^4H^3O^3 + KO, C^nH^{n-1}O^3$. So liefert Acrylsäure: Essigsäure und Ameisensäure, ist also aufzufassen als acetylirte Ameisensäure $= HO, C^2(C^4H^3)O^3$, Crotonsäure: Essigsäure und Essigsäure, ist also acetylirte Essigsäure $= HO, C^4\substack{H^2\\C^4H^3}O^3$, Angelicasäure: Essigsäure und Propionsäure, ist also acetylirte Propionsäure $= HO, C^6\substack{H^4\\C^4H^3}O^3$, Oelsäure: Essigsäure und Palmitinsäure, ist also acetylirte Palmitinsäure $= HO, C^{32}\substack{H^{30}\\C^4H^3}O^3$ u. s. w.

Auch ist in der That in manchen Fällen die synthetische Darstellung dieser Säuren aus ihren Componenten gelungen, so entsteht z. B. Angelicasäure, wenn gleiche Aequivalente von Propionsäurealdehyd $= C^6H^6O^2$ und Acetoxylchlorid $= C^4H^3O^2, Cl$ in zugeschmolzenem Glasrohre über $100^0$ längere Zeit erhitzt werden. Unter Austritt von HCl entsteht Angelicasäure oder acetylirte Propionsäure $= HO, C^6\substack{H^4\\C^4H^3}O^3$.

Die Acrylsäure, das niederste Glied in dieser Säurereihe, entsteht übrigens aus dem Allylalkohol $= C^6H^6O^2$ ganz in ähnlicher Weise wie die Essigsäure aus dem Weinalkohol, d. h. durch Einwirkung von 4 O, wodurch die Bildung von 2 HO und 1 Aequivalent Säurehydrat veranlasst wird. Es kann demnach der Allylalkohol auch als acetylirter Methylalkohol $= C^2\substack{H^3\\C^3H^3}O^2$ aufgefasst werden. Das Material, dessen man sich übrigens gewöhnlich zur Erzeugung der Acrylsäure (auch Acron-

säure) bedient, ist das sogenannte Acrolein (Product der Destillation von Glycerin mit glasiger Phosphorsäure oder auch saurem schwefelsaurem Kali), welches sich zur Acrylsäure verhält, wie Acetaldehyd zur Essigsäure (vgl. S. 231). Es ist somit Allylalkoholaldehyd ($C^6H^6O^2 - 2H = C^6H^4O^2$) oder Acrylsäurealdehyd, in welche Säure es durch Aufnahme von 2O übergeführt wird, nämlich: $C^6H^4O^2 + 2O = HO, C^6H^3O^3$. — Der Allylalkohol ist dem S. 303 erwähnten Vinyl- oder Acetylalkohol homolog, und dem von diesem sich ableitenden Acetylen entspricht in der That auch ein Allylen $= C^6H^4$, welches in mehreren Beziehungen dem ersteren gleicht.

---

Lein- und Ricinusölsäure.

Zu keiner der im Vorhergehenden erörterten beiden Reihen von fetten Säuren ($C^nH^nO^4$ und $C^nH^{n-2}O^4$) gehören die Oelsäure der trocknenden Oele (Lein- oder Mohnölsäure) und die Ricinusölsäure. Die erstere hat die Zusammensetzung $C^{32}H^{28}O^4$, giebt mit Baryt und Kalk, nicht aber mit Bleioxyd in Aether lösliche Salze; die zweite, welche das wesentlichste saure Verseifungsproduct des Ricinusöls ist, hat die Zusammensetzung $C^{36}H^{34}O^6$ oder $HO, C^{36}H^{33}O^5$ und liefert mit Kalihydrat erhitzt: sebacylsaures Kali $= 2KO,C^{20}H^{16}O^6$, Capryl- oder Oktylalkohol $= C^{16}H^{18}O^2$ und freien Wasserstoff $= 2H$.

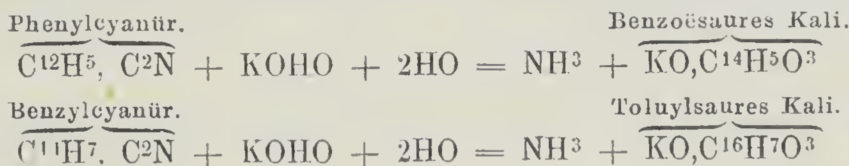
Organische Säuren: $C^nH^{n-8}O^4$

c. Die homologe Reihe der Säuren $C^nH^{n-8}O^4$ oder $HO,C^nH^{n-9}O^3$ oder die Säuren der Benzoësäurereihe, weil die Benzoësäure das bekannteste Glied derselben darstellt. Man nennt sie auch Alkoholsäuren der Benzylalkoholreihe, weil sie aus diesen Alkoholen in gleicher Weise entstehen, wie die Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe aus diesen letzteren Alkoholen, z. B.



$$\underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Benzalkohol.}} + 4O = 2HO + HO,C^{14}H^5O^3 \text{ (Benzoësäurehydrat) vgl. § 162.}$$

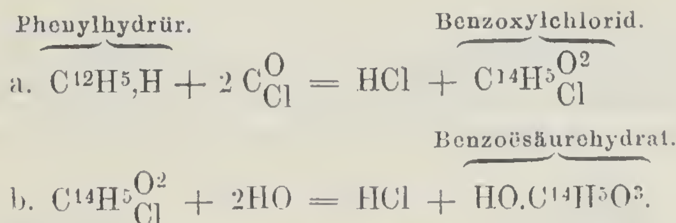
Auch die übrigen Entstehungs- und Umsetzungsverhältnisse der Säuren der Alkohole der Methylalkoholreihe sind für die Säuren der Alkohole der Benzalkoholreihe gültig, so u. a. die Entstehung aus Cyanäthern und aus Hydrüren, z. B.



$$\underbrace{C^{12}H^5, C^2N}_{\text{Phenylcyanür.}} + KOHO + 2HO = NH^3 + \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësaures Kali.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^7, C^2N}_{\text{Benzylcyanür.}} + KOHO + 2HO = NH^3 + \underbrace{KO,C^{16}H^7O^3}_{\text{Toluylsaures Kali.}}$$

ferner



$$\text{a. } \underbrace{C^{12}H^5,H}_{\text{Phenylhydrür.}} + 2\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl} = HCl + \underbrace{C^{14}H^5\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl}}_{\text{Benzoxylchlorid.}}$$

$$\text{b. } C^{14}H^5\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl} + 2HO = HCl + \underbrace{HO.C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësäurehydrat.}}$$

Es kann daher auf diese Säuren in Betreff der chemischen Constitution auch die gleiche Anschauungsweise übertragen werden, d. h. sie können aufgefasst werden als die sauren Oxyde eines aus einem Aetherradical der Phenylreihe und aus Carboxyl bestehenden gepaarten Radicals, z. B.

Benzoesäurehydrat $= C^{14}H^6O^4 = HO(C^{12}H^5.C^2O^2)O$, d. h. Phenylcarboxylsäure- oder Benzoxylsäurehydrat;

Toluylsäurehydrat $= C^{16}H^8O^4 = HO,(C^{14}H^7,C^2O^2)O$, d. h. Benzylcarboxylsäure- oder Toloxylsäurehydrat;

Xylylsäurehydrat $= C^{18}H^{10}O^4 = HO,(C^{16}H^9,C^2O^2)O$, d. h. Tolylcarboxylsäure- oder Xyloxylsäurehydrat;

Cuminsäurehydrat $= C^{20}H^{12}O^4 = HO.(C^{18}H^{11},C^2O^2)O$, d. h. Xylylcarboxylsäure- oder Cumoxylsäurehydrat.

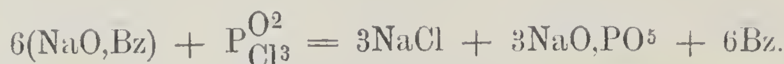
Das letzte Wort (Hydrat) wird gewöhnlich, als selbstverständlich, weggelassen.

Die Ueberführung in Anhydride findet in derselben Weise statt wie bei den Säuren der Formylreihe, so z. B.



$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Benzoxylchlorid.}} + NaOBz = NaCl + 2Bz,$$

ferner



$$6(NaO,Bz) + P\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{Cl^3} = 3NaCl + 3NaO,PO^5 + 6Bz.$$

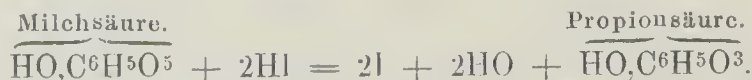
Alle diese Säuren und deren saure Abkömmlinge gehören den S. 304 als aromatische Säuren bezeichneten Säuren an, und es gilt daher in Betreff ihrer allgemeinen Verhältnisse dasselbe, was a. a. O. gesagt ist.

---

Organische Säuren: $C^nH^nO^6$.

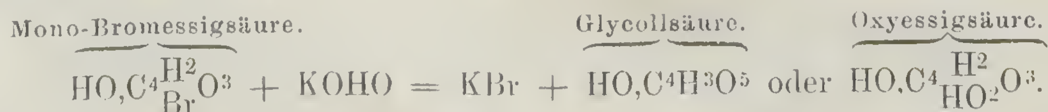
d. Die homologe Reihe der Säuren, deren Zusammensetzung im hydratischen Zustande der allgemeinen Formel $C^nH^nO^6$ oder $HO, C^nH^{n-1}O^5$ entspricht. Man bezeichnet diese Säuren auch als organische Säuren der Glycollsäurereihe oder Milchsäurereihe, weil die Glycollsäure $= C^4H^4O^6$ oder $HO,C^4H^3O^5$ das niederste, die Milchsäure das bekannteste Glied dieser Säuregruppe ist. Der Name Glycollsäure ist vom Glycocoll (Amidoessigsäure) abgeleitet, weil diese Säure zunächst aus diesem durch Einwirkung von salpetriger Säure erzeugt wurde, nämlich: $HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2}O^3 + NO^3 = 2N + HO + HO, C^4H^3O^5$. In den höhern Gliedern nehmen Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Aequiv. zu, das nächste höhere Glied ist also $HO. C^6H^5O^5$ oder Milchsäure, also genannt, weil sie zunächst in der sauren Milch wahrgenommen wurde. Die Milchsäure kann aber ganz in ähnlicher Weise aus der Amido-propionsäure (Alanin) hervorgehen, wie die Glycollsäure aus der Amido-essigsäure, d. h. durch Substitution von $NH^2$ (Amid) durch $HO^2$ (Wasserstoffhyperoxyd). Daher auch die Bezeichnung Oxysäuren, welche Kolbe diesen Säuren beilegt.

Diese Säuren sind übrigens auch identisch mit den Säuren, welche S. 305 als Glycolsäuren bezeichnet wurden, wegen ihrer Entstehung aus den Glycolen durch einfache Oxydation, in ähnlicher Weise wie die Entstehung der Alkoholsäuren aus den Alkoholen, von denen die Glycole in der elementaren Zusammensetzung sich ebenfalls nur durch ein mehr von 2O unterscheiden, und gleichwie die letzteren in die ersteren sich zurückführen lassen, so auch die Glycolsäuren in die entsprechenden Alkoholsäuren, z. B.



$$\underbrace{HO,C^6H^5O^5}_{\text{Milchsäure.}} + 2HI = 2I + 2HO + \underbrace{HO,C^6H^5O^3}_{\text{Propionsäure.}}$$

Umgekehrt gehen die letzteren in die ersteren über, wenn deren monobromirte oder monochlorirte Abkömmlinge mit Kalihydrat oder feuchtem Silberoxyd behandelt werden, z. B.

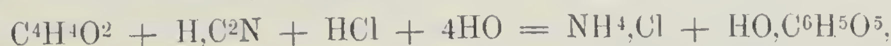


$$\underbrace{HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Br}O^3}_{\text{Mono-Bromessigsäure.}} + KOHO = KBr + \underbrace{HO,C^4H^3O^5}_{\text{Glycollsäure.}} \text{ oder } \underbrace{HO,C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{HO^2}O^3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Gleichwie die Alkoholsäuren auch mittelst der Cyanverbindungen der Aetherradicale oder Cyanäthere producirt werden können, ebenso auch die Glycolsäuren mittelst der Monocyanhydrine der Glycole. Z. B. Aethylglycol oder Aethylen-

oxydhydrat = $C^4H^4O^2 2HO$ und Chlorwasserstoff liefern zunächst 2HO und $C^4H^4{}^{O}_{Cl},HO$, d. h. Glycolmonochlorhydrin, welches in Weingeist gelöst und mit Cyankalium erwärmt sich umsetzt in Chlorkalium und Glycolmonocyanhydrin = $C^4H^4{}^{O}_{Cy}, HO$. Wird dieses letztere nun mit Kalilauge behandelt, so geht es über unter Theilnahme von 3HO in Ammoniak und milchsaures Kali, nämlich: $C^4H^4{}^{O}_{Cy},HO + KOHO + 2HO = NH^3 + KO,C^6H^5O^5$.

Endlich lassen sich die Milchsäuren in Rücksicht auf gewisse Bildungs- und Zersetzungsweisen auch als aldehydirte Ameisensäuren bezeichnen und auffassen. So liefern Acetaldehyd, wässerige Blausäure und Chlorwasserstoffsäure in verschlossenen Glasröhren längere Zeit auf 100° erhitzt und dann verdampft als Rückstand Chlorammonium und Milchsäure, welche mittelst Aether von einander geschieden werden können, nämlich: Aldehydirte Säuren.



$$C^4H^4O^2 + H,C^2N + HCl + 4HO = NH^4,Cl + HO,C^6H^5O^5,$$

indem die unter dem Einflusse der Chlorwasserstoffsäure aus der Blausäure erzeugte Ameisensäure im Entstehungsmomente mit dem Acetaldehyd sich vereinigte.

---

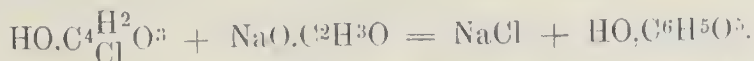
Den den Alkoholsäuren der Methylalkoholreihe entsprechenden Oxysäuren (Milchsäuren, Glycolsäuren) entsprechen auch Oxysäuren, welche zu den Alkoholsäuren der Benzalkoholreihe in ähnlicher Beziehung stehen, so die Oxybenzoësäure, Oxytoluylsäure u. s. w.; auch entstehen diese Säuren unter gleichen Verhältnissen wie jene. So entsteht z. B. die Oxytoluylsäure = $HO,C^{16}H^7O^5$ (gewöhnlich Mandelsäure genannt), wenn Bittermandelöl und Blausäure enthaltendes Bittermandelwasser mit Salzsäure versetzt und die Mischung im Wasserbade verdampft wird. Es bleibt ein Gemenge aus Salmiak und Mandelsäure zurück, aus welchem durch Aether letztere ausgezogen werden kann.

---

Mit solcher Entstehungsweise der Milchsäuren oder aldehydirte Ameisensäuren steht auch die Zersetzungsweise im Einklang, welche bespielsweise die Milchsäure bei rascher Erhitzung, und die Mandelsäure in Berührung mit oxydirenden Agentien erleiden. Es zerfällt nämlich die Milchsäure bei der trockenen Destillation in Wasser und Kohlenoxyd (Zersetzungsproducte der Ameisensäure) und Acetaldehyd. Die Mandelsäure giebt beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure Wasser und Kohlensäure (Oxydationsproducte der Ameisensäure) und Benzaldehyd (Bittermandelöl).

---

Mit den Milchsäuren isomer (heteromer), daher eine in Bezug auf Elementarzusammensetzung gleiche homologe Reihe darstellend, sind die äthylirten Glycollsäuren, d. h. Glycollsäuren, in deren Radical 1 Atom Wasserstoff durch 1 Molecül eines Aetherradicals substituirt ist, so methylirte Glycollsäure = HO, $C^4{}^{H^2}_{C^2H^3}O^5$, welche somit mit der Milchsäure isomer, aber nicht identisch ist, ferner die äthylirte und amylirte Glycollsäure = $HO,C^4{}^{H^2}_{C^4H^5}O^5$ und $HO,C^4{}^{H^2}_{C^{10}H^{11}}O^5$ u. s. w. Diese Säuren, welche man auch Oxacetsäuren, z. B. Methoxacetsäure, Aethoxacetsäure, Amoxacetsäure u. s. w., genannt hat, entstehen bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf die Natronverbindungen der Aetherbasen, beide in Weingeist gelöst. Z. B. Oxacetsäuren.



$$HO.C^4{}^{H^2}_{Cl}O^3 + NaO.C^2H^3O = NaCl + HO.C^6H^5O^5,$$

welches letztere Product, wie ersichtlich, mit der gemeinen Milchsäure isomer, aber durchaus nicht identisch ist. — Gleichwie die Milchsäuren in Rücksicht auf gewisse synthetische und analytische Thatsachen als aldehydirte Ameisensäuren aufgefasst werden können, so die äthylirten Glycollsäuren als aldehydirte Essigsäuren, die methylirte Glycollsäure somit als formaldehydirte Essigsäure.

Organische Säuren: $C^nH^{n-2}O^8$.

e. Eine fünfte homologe Reihe von organischen Säuren bilden endlich die zweibasischen Säuren, deren elementare Zusammensetzung im hydratischen Zustande der allgemeinen Formel $C^nH^{n-2}O^8$ oder $2HO,C^nH^{n-4}O^6$ entspricht. Es sind die Säuren der Bernsteinsäuregruppe, weil die Bernsteinsäure = $C^8H^6O^8$ oder $2HO,C^8H^4O^6$ das bekannteste Glied dieser Reihe ist. In den höhern Gliedern nehmen Kohlenstoff und Wasserstoff um je 2 Aeq. zu, das höchste Glied ist die Sebacyl- oder Brenzölsäure = $2HO,C^{20}H^{16}O^6$, welche auch als Product der trockenen Destillation der Oelsäure auftritt, daher der letztere Name.

Diese Säuren entstehen mit wenigen Ausnahmen (Brenzweinsäure und Sebacylsäure) bei Behandlung der Fette, fetten Säuren und Wachse durch mässig concentrirte Salpetersäure. Das Endproduct ist immer Bernsteinsäure, welche sich aber auch fertig gebildet im Bernstein vorfindet, daher auch der Name. Es sind, wie schon erwähnt, zweibasische Säuren, krystallisirbar und sublimirbar, und können in Betreff der chemischen Constitution aufgefasst werden als Alkoholènbicarboxylsäuren, d. h. als Säuren, deren Radical aus einem zweiatomigen Alkoholèn und 2 Molecülen Carboxyl besteht. Die Bernsteinsäure wäre demnach: Aethylèn-Bicarboxylsäure = $2HO(C^4H^42C^2O^2)O^2$, und in der That kann dieselbe auch aus dem Cyanäthylèn erzeugt werden, wie Propionsäure aus Cyanäthyl und Benzoësäure aus Cyanphenyl, nämlich:



$$C^4H^42C^2N + 2KOHO + 4HO = 2NH^3 + 2KO,C^8H^4O^6.$$

In gleicher Weise ist auch die hierher gehörige Brenzweinsäure = $C^{10}H^8O^8$ aus dem Propylèncyanid erzeugt worden (Simpson).

Von mehreren Schriftstellern werden zu dieser Säuregruppe, und zwar als deren unterste Glieder, noch gerechnet

die Oxalsäure (2basisch genommen) = $C^4H^2O^8$ oder $2HO,C^4O^6$, und
die Malonsäure = $C^6H^4O^8$ oder $2HO,C^6H^2O^6$.

Diese letztere entsteht aus der Aepfelsäure durch Behandlung mit 2fachchromsaurem Kali, daher der Name. Man hat jedoch noch andere Entstehungsweisen kennen gelernt, so aus der cyanirten Essigsäure ($HO,C^4{}^{H^2}_{Cy}O^3$) unter Einwirkung von Kalihydratlösung.

Abgeleitete oder substituirte organische Säuren.

E. An diese verschiedenen Gruppen von organischen Säuren schliessen sich noch die verschiedenen Reihen von abgeleiteten oder substituirten Säuren an, d. h. Säuren, in deren Radical ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein oder mehrere Atome anderer einfachen oder auch zusammengesetzten Molecüle substituirt sind. So unterscheidet man chlorirte, bromirte, iodirte Säuren, in denen das Substituens Chlor, Brom oder Iod ist, nitrirte, amidirte, acetylirte Säuren, worin Wasserstoff durch das zusammengesetzte Molecül $NO^4$ (Nitroxyl), $NH^2$ (Amid), $C^4H^3$ (Acetyl) vertreten ist, ferner amidacetoxylirte und sulfoxylirte Säuren, welche für fehlenden Wasserstoff im Radical Amidacetoxyl ($C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^2$) oder Sulfoxyl ($SO^2$) enthalten.

Die chlorirten und bromirten Säuren entstehen unmittelbar durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Säurehydrate unter Ausscheidung von Chlor- oder Bromwasserstoff, z. B.

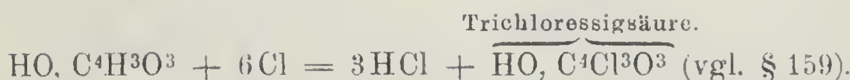
Abgeleitete oder substituirte organische Säuren.



$$\underbrace{HO,C^4H^3O^3}_{\text{Essigsäure}} + 2Cl = HCl + \underbrace{HO,C^4{}^{H^2}_{Cl}O^3}_{\text{Monochloressigsäure}}.$$

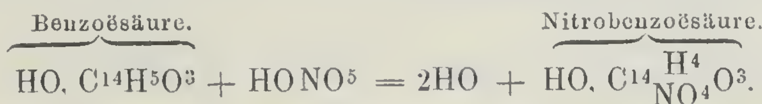


$$\underbrace{HO,\ C^4H^3O^3}_{\text{Essigsäure}} + 4Cl = 2HCl + \underbrace{HO.\ C^4{}^{H}_{Cl_2}O^3}_{\text{Dichloressigsäure}}.$$

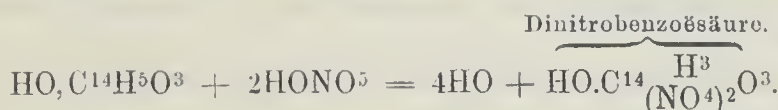


$$HO,\ C^4H^3O^3 + 6Cl = 3HCl + \underbrace{HO,\ C^4Cl^3O^3}_{\text{Trichloressigsäure}} \text{ (vgl. § 159).}$$

Die **nitrirten Säuren** entstehen durch Einwirkung stärkster Salpetersäure auf die betreffenden Säurehydrate unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, z. B.



$$\underbrace{HO,\ C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësäure}} + HONO^5 = 2HO + \underbrace{HO,\ C^{14}{}^{H^4}_{NO^4}O^3}_{\text{Nitrobenzoësäure}}.$$



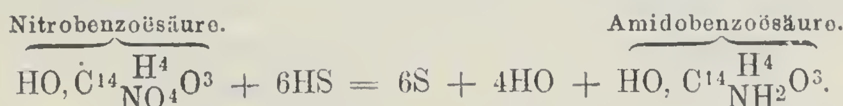
$$HO,C^{14}H^5O^3 + 2HONO^5 = 4HO + \underbrace{HO.C^{14}{}^{H^3}_{(NO^4)^2}O^3}_{\text{Dinitrobenzoësäure}}.$$

Amidosäuren.

Die **amidirten Säuren** oder **Amidosäuren** (auch **Glycine** genannt) gehen aus der Einwirkung von Ammoniak auf chlorirte oder bromirte Säuren, und ebenso aus der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf nitrirte Säuren hervor, z. B.

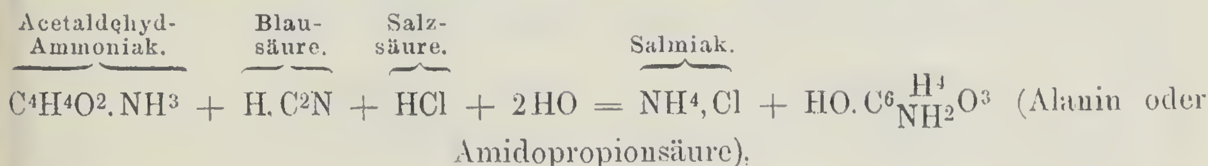


$$\underbrace{HO,\ C^4{}^{H^2}_{Br}O^3}_{\text{Bromessigsäure}} + 2NH^3 = NH^4.Br + \underbrace{HO,\ C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^3}_{\text{Amidoessigsäure}}.$$

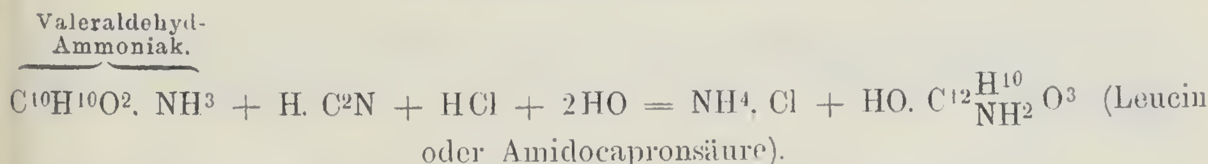


$$\underbrace{HO,C^{14}{}^{H^4}_{NO^4}O^3}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{HO,\ C^{14}{}^{H^4}_{NH^2}O^3}_{\text{Amidobenzoësäure}}.$$

Eine interessante anderweitige Entstehungsweise von Amidosäuren ist auch die durch Einwirkung von nascirender Ameisensäure auf Aldehydammoniake, z. B.



$$\underbrace{C^4H^4O^2.NH^3}_{\text{Acetaldehyd-Ammoniak}} + \underbrace{H.C^2N}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + 2HO = \underbrace{NH^4,Cl}_{\text{Salmiak}} + HO.C^6{}^{H^4}_{NH^2}O^3 \text{ (Alanin oder Amidopropionsäure).}$$



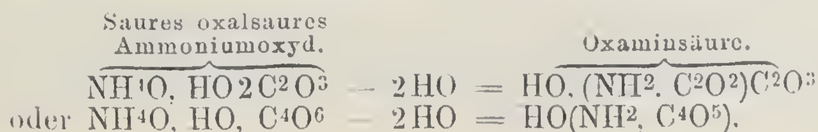
$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^2.\ NH^3}_{\text{Valeraldehyd-Ammoniak}} + H.\ C^2N + HCl + 2HO = NH^4.\ Cl + HO.\ C^{12}{}^{H^{10}}_{NH^2}O^3 \text{ (Leucin oder Amidocapronsäure).}$$

Die amidirten Säuren oder Amidosäuren sind amphoterisch, d. h. gehen sowohl mit Basen als auch mit Säuren Verbindungen ein, und werden durch $NO^3$ in die Oxysäuren der entsprechenden Alkoholsäuren, oder die Glycollsäuren der entsprechenden Glycolle übergeführt (vgl. S. 312). — Die Amidosäuren sind nicht mit den **Aminsäuren** zu verwechseln, welche mit Amid oder Amidverbindungen gepaarte Säurehydrate sind, ausschliesslich als Säuren sich verhalten und durch $NO^3$ in die ursprünglichen Muttersäuren zurückgeführt werden.

Aminsäuren.

Die Aminsäuren entstehen im Allgemeinen

1) aus den sauren Ammoniumsalzen der betreffenden Säuren unter Austritt von Wasser, z. B.

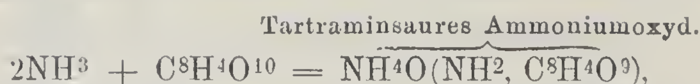


$$\underbrace{NH^4O,\ HO\,2C^2O^3}_{\text{Saures oxalsaures Ammoniumoxyd}} - 2HO = \underbrace{HO,\ (NH^2.\ C^2O^2)C^2O^3}_{\text{Oxaminsäure}}$$

$$\text{oder } NH^4O,\ HO,\ C^4O^6 - 2HO = HO(NH^2,\ C^4O^5).$$

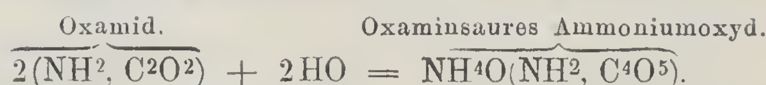
Aminsäuren.

2) durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Säureanhydride, z. B.



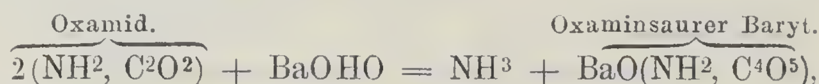
$$2NH^3 + C^8H^4O^{10} = \underbrace{NH^4O(NH^2, C^8H^4O^9)}_{\text{Tartraminsaures Ammoniumoxyd.}},$$

3) durch Erhitzen der neutralen Amiden mit wässerigem Salmiakgeist unter Aufnahme von Wasserelementen, z. B.



$$\underbrace{2(NH^2, C^2O^2)}_{\text{Oxamid.}} + 2HO = \underbrace{NH^4O(NH^2, C^4O^5)}_{\text{Oxaminsaures Ammoniumoxyd.}}.$$

Anstatt wässeriger Ammoniaklösung kann auch die wässerige Lösung eines fixen Alkali's, z. B. Barytwasser, benutzt werden, dann muss aber die Menge des letzteren eine sehr genau abgegrenzte sein, z. B.



$$\underbrace{2(NH^2, C^2O^2)}_{\text{Oxamid.}} + BaOHO = NH^3 + \underbrace{BaO(NH^2, C^4O^5)}_{\text{Oxaminsaurer Baryt.}},$$

gegenfalls das Amid gänzlich in Ammoniak und die ursprüngliche Muttersäure übergeführt wird, z. B.



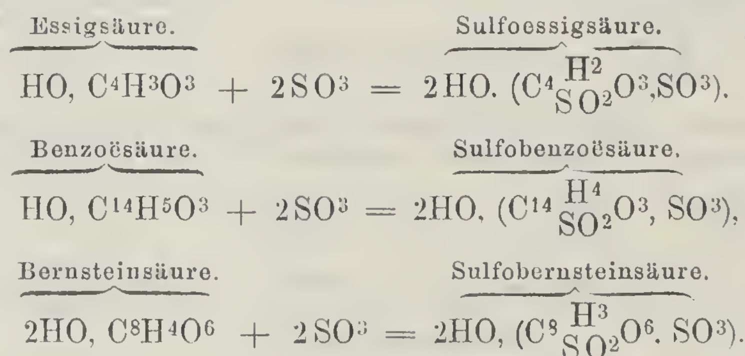
$$2(NH^2, C^2O^2) + 2BaO\,HO = 2NH^3 + (BaO, C^2O^3).$$

Dieses Verhalten begründet ebenfalls einen wesentlichen Unterschied zwischen den Aminsäuren und den Amidosäuren, da diese letzteren durch Kochen mit alkalischen Lösungen gar nicht zersetzt werden.

Die acetylirten und aldehydrirten Säuren betreffend s. S 310 u. ferner in Bezug auf die amidacetoxylirten Säuren s. S. 304.

Sulfonsäuren.

Die sulfoxylirten Säuren (auch Sulfonsäuren genannt) sind Producte der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die betreffenden Säurehydrate unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, welches dem Hydratwasser zutritt, z. B.



$$\underbrace{HO, C^4H^3O^3}_{\text{Essigsäure.}} + 2SO^3 = \underbrace{2HO.\,(C^4{}^{H^2}_{SO^2}O^3, SO^3)}_{\text{Sulfoessigsäure.}}.$$

$$\underbrace{HO, C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoësäure.}} + 2SO^3 = \underbrace{2HO.\,(C^{14}{}^{H^4}_{SO^2}O^3, SO^3)}_{\text{Sulfobenzoësäure.}},$$

$$\underbrace{2HO, C^8H^4O^6}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 2SO^3 = \underbrace{2HO, (C^8{}^{H^3}_{SO^2}O^6.\,SO^3)}_{\text{Sulfobernsteinsäure.}}.$$

Diese Säuren geben, ähnlich den Aetherschwefelsäuren, mit Baryt, Strontian u. s. w. in Wasser lösliche Verbindungen, daher sie auch als gepaarte Unterschwefelsäuren betrachtet werden (Fr. Mohr), so Sulfoessigsäure = $2HO\,(C^4H^2O^3, S^2O^5)$.

## Pharmaceutisch wichtige organische Säuren sind folgende:*)

### 1. Oxal- oder Carboxylsäure.

Aeltere Formel der krystallis. Säure { als einbasisch betrachtet: $HO, C^2O^3 + 2HO = 63$.
als zweibasisch „ $2HO, C^4O^6 + 4HO = 126$.

Neuere Formel { krystallisirt: $C^2H^2O^4, 2H^2O = 126$.
verwittert: $C^2H^2O^4 = 90$.

*) Ueber noch einige andere organische Säuren, welche in neuerer Zeit arzneiliche Wichtigkeit erlangt haben, in nachstehendem Abschnitte aber nicht aufgenommen sind, so Carbolsäure, Salicylsäure, Pikrinsäure, ist bereits in früheren Abschnitten das in pharmaceutischer Beziehung Wissenswerthe mitgetheilt worden.

§ 148. Die Oxalsäure (*Acidum oxalicum*) oder Carboxylsäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge ist sie im Sauerklee (*Oxalis Acetosella*), daher auch die üblichen Namen Sauerkleesäure und Kleesäure, und zwar im Zustande von saurem oxalsaurem Kali (vgl. § 213) enthalten. Das neutrale Natronsalz findet sich in den meisten Arten der Gattungen Salsola und Salicornia. In vielen Wurzeln, so in der Rhabarber, und in manchen Flechten findet sie sich in Verbindung mit Kalk, welche Verbindung zuweilen mehr als die Hälfte des Gewichts dieser letztern ausmacht. Der oxalsaure Kalk macht auch einen Bestandtheil mancher Harnsteine, namentlich der sogenannten Maulbeersteine, aus. Die Oxalsäure entsteht ausserdem bei vielen künstlichen Oxydationsvorgängen organischer Körper als die einfachste und sehr beständige organische Säure, besonders häufig, und zwar in sehr reichlicher Menge, bei der Behandlung von Holzfaser, Stärkemehl, Zucker mit erwärmter mässig concentrirter Salpetersäure, welche dabei theils zu Stickoxyd, theils zu salpetriger Säure reducirt wird, oder auch mit Kali- oder Natronhydrat bei einer Temperatur zwischen 150 und 180° C. In letzterem Falle wird die Oxalsäure zunächst als oxalsaures Alkali erhalten, von welchem sie sich auf Bleioxyd übertragen lässt. Das oxalsaure Bleioxyd wird dann durch Schwefelsäure zerlegt. — Bei der Kaliumbereitung wird eine schwarze Masse als Nebenproduct erhalten, woraus bei Behandlung mit Wasser neben andern Kohlenstoffsäuren (Krokonsäure, Rhodizinsäure, u. s. w.) auch Oxalsäure erhalten wird. — In theoretischer Beziehung interessant ist die von Drechsel ausgeführte Reduction von Kohlensäure zu Oxalsäure unter Einwirkung von fein zertheiltem Natrium bei einer Temperatur zwischen 350 bis 360° C. (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 146, S. 140).

Kleesäure.

Vorkommen der Kleesäure.

In pharmaceutischen Laboratorien wird die Oxalsäure gewöhnlich nicht bereitet, sondern man begnügt sich erforderlichen Falles mit der Reinigung der im Handel vorkommenden, im Grossen dargestellten oder auch bei gewissen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnenen Säure (*Acidum oxalicum crudum*). Zu diesem Behufe erhitzt man in einer Porcellan- oder Silberschaale, in einem gläsernen Kolben oder Porcellantopfe drei Gewichtstheile destillirten Wassers bis nahe zum Sieden, trägt einen Gewichtstheil rohe Kleesäure ein und filtrirt nach geschehener Lösung die Flüssigkeit rasch durch ein vorgängig mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschenes Filter von weissem Fliesspapier, welches man in einen vorher etwas erwärmten porcellanenen Filtrirtrichter gelegt hat. Man setzt die filtrirte Flüssigkeit durch 24 Stunden an einem kühlen Orte bei Seite, sammelt die abgeschiedenen Krystalle in einem Trichter, wiederholt, nachdem alle Flüssigkeiten abgeflossen, damit nöthigenfalls dieselbe Operation noch einmal, und lässt schliesslich dieselben über Fliesspapier ausgebreitet trocken werden. — Auch auf trockenem Wege durch Sublimation kann in geeigneter Weise für die Zwecke der analytischen Chemie absolut reine Oxalsäure hergestellt werden (vgl. Stolba in Zeitschr. für anal. Chemie VIII, S. 63).

Darstellung der reinen Kleesäure.

Die bei der oben beschriebenen Umkrystallisation der rohen Oxalsäure verbliebene Mutterlaugen werden am besten auf die Art verwerthet, dass man die darin enthaltene Säure in Sauerkleesalz (Oxalium) überführt. Die Lauge wird zu diesem Zwecke durch Abdunsten etwas concentrirt, dann noch warm in zwei Portionen getheilt, die eine mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Kali neutralisirt, wenn nöthig filtrirt, darauf die zweite Portion hinzugemischt und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Das nach Verlauf dieser Zeit abgeschiedene pulverig-krystallinische saure kleesaure Kali sammelt man in einem Verdrängungstrichter, lässt die Flüssigkeit abfliessen, wäscht das Zurückgebliebene mit etwas kaltem destillirtem Wasser ab und lässt es dann, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, auf Fliesspapier ausgebreitet trocken werden.

Eigenschaften. Die gereinigte krystallisirte Oxalsäure erscheint in wasserhellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen, welche krystallwasserhaltiges Säurehydrat sind, nämlich: $HO, C^2O^3 + 2HO = 63$. In trockener Luft bis 100° C. erhitzt verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen zu einem weissen Pulver $HO, C^2O^3$, welches bei stärkerem Erhitzen schmilzt, theilweis unzersetzt verdampft, zum Theil aber in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt, welche gasförmig entweichen, so dass, wenn die Erhitzung auf Platinblech vorgenommen wird, keinerlei Rückstand verbleibt. Geschieht die Erhitzung in einem Destillirapparat, so findet sich in dem Destillat nebst etwas unzersetzter Oxalsäure auch Ameisensäure (vgl. § 155), indem Kohlenoxyd und Wasser im Entstehungsmomente theilweis zu solcher sich vereinigten und verdichteten ($2HO + 2CO = HO, C^2HO^3$). Eine vorübergehende Schwärzung findet bei solcher Erhitzung nicht statt, und ebenso auch nicht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei ohne gleichzeitige Bildung von Ameisensäure die Oxalsäure gerade auf in Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, beide letzteren zu gleichen Volumtheilen, zerfällt. Durch Annäherung eines brennenden Körpers kann das Kohlenoxydgas entzündet werden und brennt dann mit blauer Flamme fort. Durch offic. Salpetersäure wird sie selbst in der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt, rasch dagegen durch Chlor bei Gegenwart von Wasser, ebenso durch Metallhyperoxyd (Braunstein, Mennige u. a.) bei Gegenwart von Säuren und dabei in Kohlensäure übergeführt. Ebenso wirken Brom, unterchlorige Säure, Gold- und Platinchlorid, wobei die genannten Metalle reducirt werden, besonders in der Wärme und bei directer Einwirkung des Sonnenlichts. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Glycollsäure übergeführt (nämlich: $2C^2O^3 + 4H = HO, C^4H^3O^5$). — Die Oxalsäure schmeckt stark sauer, wirkt in grösseren Dosen giftig, ist in 10 kaltem (15° C.), fast in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser, in 16 Th. Weingeist von 90%, wenig in Aether löslich. Ein 10 Proc. krystallisirte Säure enthaltende wässerige Lösung zeigt bei $17\frac{1}{2}$° C. ein specif. Gew. = 1,0271 (Franz). In sehr stark verdünnter Lösung erleidet die Oxalsäure allmälig eine Zersetzung (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. IX, S. 392).

Erkennung und Prüfung. Man erkennt die Oxalsäure als solche leicht an den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten, besonders aber an dem Verhalten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, und in verdünnter wässeriger Lösung an dem Verhalten gegen Kalkwasser. Wird nämlich Kalkwasser zu etwas von einer verdünnten Kleesäurelösung zugefügt, so entsteht noch vor völliger Neutralisation eine weisse Trübung (oxalsaurer Kalk), welche beim Zusatz von concentrirtem Essig nicht verschwindet (Unterschied von der Wein-, Trauben- und Citronsäure). Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydlösung zugesetzt und fügt man darauf einen Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, so scheidet sich das Eisenoxyd vollständig aus (weiterer Unterschied von den genannten Säuren und von der Aepfelsäure).

Eine mit Sorgfalt bereitete Lösung von $30\frac{1}{3}$ Grm. unverwitterter reiner Oxalsäure in soviel Wasser, dass das Gewicht des Ganzen 500 Grm. betrage oder dem Maasse nach den Raum von 500 K.-C. einnehme, wird als Reagens bei Feststellung des Gehalts rohen kohlensauren Kalis und rohen kohlensauren Natrons an reinen Salzen benutzt (vgl. § 207 u. 232). Wird zu dieser Lösung 1—2 Tropfen reiner Carbolsäure zugesetzt, so erhält sich dieselbe eine unbegrenzte Zeit unzersetzt. Sie wird in einer Flasche, welche mit einem paraffingetränkten Korke verschlossen ist, aufbewahrt.

Mit den basischen Metalloxyden vereinigt sich die Oxalsäure zu Oxalsäuresalzen (*Sales oxalici, Oxalates*), welche mehrentheils in Wasser unlöslich oder wenig löslich sind. Die neutralen Salze mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basis sind in Wasser reichlich löslich, die beiden letzteren jedoch in weit geringerer Menge als das erstere; viel weniger löslich sind die sauren Salze. In Wasser und Essigsäure ganz unlöslich ist das Kalksalz, daher auch die Anwendung von Oxalsäure oder eines oxalsauren Alkalis als Reagens für Kalksalze, und umgekehrt die Anwendung von aufgelösten Kalksalzen als Erkennungsmittel der Oxalsäure. Sogar die Auflösung des schwefelsauren Kalks wird durch freie Oxalsäure gefällt, was mit Ausnahme der Traubensäure mit keiner Säure der Fall ist. Gegen concentrirte Schwefelsäure in Ueberschuss verhalten sich die Oxalsäuresalze wie die Säure selbst. In der Hitze werden die Oxalsäuresalze zersetzt, die fixen Basen bleiben theils kohlensäurehaltig (die alkalischen), theils kohlensäurefrei, je nach der Höhe der Erhitzung, theils theilweis oder ganz reducirt zurück. — Die in Wasser unlöslichen Oxalsäuresalze werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt und die Säure in die Lösung übergeführt. Wird nun letztere zunächst mit Essigsäure übersättigt und dann von einem aufgelösten Kalksalz zugesetzt, so fällt oxalsaurer Kalk nieder. Dieser ist in freier Salzsäure, ebenso auch in freier Salpetersäure (wie überhaupt alle in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze) löslich, wird aber beim Zusatze von essigsaurem Alkali zu solcher Lösung wieder abgeschieden. Oxalsäuresalze.

Die Oxalsäure wird gegenwärtig von der Mehrzahl der Chemiker als eine zweibasische Säure, und ihre neutralen Salz mit alkalischer Basis folglich als gemäss der Formel $2MeO,C^4O^6$ oder $2MeO, (C^2O^2)^2O^2$ zusammengesetzt betrachtet, die Säure selbst somit als Bicarboxylsäure aufgefasst (vgl. S. 314). Die neuere Formel ist: $C^2O^4,Me^2$.

## 2. Weinsäure oder Weinsteinsäure.

Krystallisirt = $2HO, C^8H^4O^{10}$ oder $C^4H^6O^6$ = 150.
Wasserleer (in Salzen) = $C^8H^4O^{10}$ oder $\bar{T}$ = 132.

§ 149. Die Wein- oder Weinsteinsäure (*Acidum tartaricum*), ehemals auch wesentliches Weinsteinsalz (*Sal essentiale Tartari*) genannt, wurde bis vor kurzem, wo v. Liebig deren Gegenwart unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker erkannte, als ausschliessliches Erzeugniss des vegetabilischen Organismus angesehen. Sie findet sich theils frei, theils als saures Kalisalz (Weinstein) in den meisten sauren Früchten, besonders aber als letzteres Salz in dem Safte der Weinbeere (daher auch der Name), woraus es sich nach dessen Verwandlung in Wein während des Lagerns absetzt. Im jungen Wein ist weinsaures Aethyloxyd-Kali ($AeO\,KO\,\bar{T}$) enthalten, welches allmälig unter Beihülfe von Wasser in Weingeist und saures weinsaures Kali zerfällt, das in Folge seiner geringen Löslichkeit gleichzeitig mit mancherlei färbenden Substanzen krystallinisch sich niederschlägt, die Fässer gleichsam incrustirt (*Tartarus crudus*) und nach geschehener Reinigung unter dem Namen gereinigter Weinstein, Weinsteinkrystalle (*Tartarus depuratus, Crystalli Tartari*) in den Handel kommt, auch zur Darstellung der Säure dient. Diese letztere Operation wird in chemischen Fabriken im grossen Massstabe ausgeführt, indem zunächst die Weinsäure auf Kalk übertragen und der weinsaure Kalk hierauf durch Schwefelsäure zersetzt wird. Das Fabrikat kommt dann in zwei oder auch drei Sorten in den Handel, nämlich als rohe, gereinigte und reine Weinsäure. Die zwei ersteren Sorten sind zum technischen, die letztere vorzugsweise zum arzneilichen Gebrauche bestimmt. Weinsäure. Vorkommen der Weinsäure.

Eigenschaften.

Die reine Weinsäure (*Acidum tartaricum purum*) stellt wasserklare, farb- und geruchlose, schiefe rhomboïdische Prismen (2- und 1gliedrig) dar, deren secundäre Seitenflächen mehrentheils nur nach einer Seite hin (rechts) ausgebildet sind. Man nennt sie daher hemiëdrisch. Sie sind krystallwasserfreies Weinsäurehydrat (2HO, $C^8H^4O^{10}$ oder 2HO, T = 18 + 132 = 150). Die Krystalle sind daher in trockener Luft unveränderlich; im Probircylinder erhitzt, schmelzen sie und verkohlen endlich unter Ausstossung entzündlicher Dämpfe und Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruches. Mit concentirter rectificirter Schwefelsäure übergossen, werden sie allmählig ohne Färbung gelöst, beim Erwärmen tritt aber Bräunung und darauf Schwärzung ein. Sie sind in Wasser und Weingeist sehr reichlich löslich, nur spurweise in Aether. Die Lösung in gleich viel Wasser hat bei + $10^0$ C. ein specif. Gew. = 1,27, in der doppelten Menge Wasser = 1,166. Die Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer; besitzt im hohen Grade die Fähigkeit, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken; bringt in Kalkwasser getröpfelt, mit der Vorsicht jedoch, dass dessen Alkalität nicht vollständig neutralisirt werde, eine weisse Trübung hervor (Unterschied von Citron- und Aepfelsäure), welche durch Essigsäure (Unterschied von Oxalsäure) und Salmiaklösung (Unterschied von Traubensäure) verschwindet; lässt Gypslösung auch nach längerer Zeit ungetrübt (weiterer Unterschied von Oxal- und Traubensäure). Charakteristisch ist ausserdem noch für die Weinsäure deren Verhalten gegen nicht allzuverdünnte Lösungen von neutralen Kalisalzen. Sie bringt nämlich in den Lösungen solcher Salze in der 12- bis 20fachen Menge Wassers bald oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali (HO KO $\bar{T}$) hervor. Traubensäure verhält sich ähnlich, nicht aber Citron- und Aepfelsäure. Die Niederschlag von saurem weinsaurem Kal wird verhindert, wenn die Weinsäurelösung viel freie Mineralsäure enthält, oder wenn man anstatt eines neutralen Kalisalzes ein saures mineralsaures anwendet, z. B. saures schwefelsaures Kali, oder endlich wenn in der einen oder der anderen Flüssigkeit freie Borsäure vorhanden ist. — Endlich ist es auch eine Eigenthümlichkeit der Weinsäure (wie noch mancher anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen), die Fällung vieler Metalloxyde aus ihren Salzlösungen durch Kali und Natron zu hindern, wovon auch in der analytischen Chemie in manchen Fällen eine nützliche Anwendung gemacht wird (vgl. Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 103, S. 37).

Erkennung und Nachweis der Reinheit.

Man erkennt die Weinsäure als solche leicht an den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten, ganz besonders aber an dem Verhalten beim Erhitzen im Probiercylinder und an dem Verhalten der Auflösung gegen eine kalt gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Kali und gegen Kalkwasser. – Die gute Beschaffenheit ergiebt sich

a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften (Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, Trockenheit, Krystallform);

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und dem Klarbleiben der Lösung beim Vermischen mit der dreifachen Menge starken Weingeistes, – das Gegentheil würde in dem einen wie in dem andern Falle fremde salzartige Beimengungen verrathen. Man wägt behufs solcher Prüfung von einer grössern Menge Krystallgrusses etwa 5 Grm. ab, zerreibt diese in einem kleinen Porcellanmörser zu Pulver, giebt dieses in einen kleinen Setzkolben, fügt dann gleichviel Wasser hinzu und schüttelt – die Lösung muss vollständig vor sich

gehen. Von dieser letztern giebt man nun nahehin die Hälfte in den in einem andern Kölbchen abgewogenen Weingeist — es darf auch nach längerer Zeit keine Fällung eintreten;

ferner

c. aus der vollkommenen Indifferenz der wässerigen Lösung gegen Auflösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd: man vertheilt einzelne Tropfen von der klaren wässerigen Säurelösung in zwei Reagircylinder, giebt noch etwas Wasser hinzu und hierauf tropfenweise von den genannten Reagentien — eine Trübung durch das erstere Reagens würde auf eine Verunreinigung durch ein Schwefelsäuresalz, durch das zweite auf eine solche durch ein Salzsäuresalz hinweisen;

d. aus gleicher Indifferenz gegen eine Lösung von schwefelsaurem Kalk: man giebt in einen weiten Reagircylinder einige K.-C. des genannten Reagens und darauf einige Tropfen von der wässerigen Säurelösung — es darf weder bald (Oxalsäure), noch nach längerer Weile eine Trübung (Traubensäure) eintreten;

und

e. gegen Schwefelwasserstoffwasser sowohl vor, als auch bei nachherigem Zusatze von Salmiakgeist. Man versetzt behufs solcher Prüfung den im ersten Kölbchen verbliebenen Rest von der wässerigen Säurelösung mit dem mehrfachen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers, schüttelt und verschliesst das Gefäss mit einem Korke — es darf auch nach längerer Zeit keine Fällung eintreten (Abwesenheit von aus saurer Lösung fällbaren Metallen); man giebt nun zu der ungefällt gebliebenen Mischung Salmiakgeist bis zum geringen Vorwalten — auch hier muss die Mischung ungetrübt bleiben (Abwesenheit von aus alkalischer Lösung fällbaren Metallen).

---

§ 150. Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure und verbindet sich mit basischen Oxyden zu Weinsäuresalzen (*Sales tartarici, Tartrates*), wovon vier verschiedene Reihen sich unterscheiden lassen, nämlich: Weinsaure Salze.

neutrale einfache Salze, worin 1 Aequivalent Säure ($C^8H^4O^{10}$) mit 2 Aequivalenten einer und derselben Basis verbunden ist, z. B. das officinelle neutrale weinsaure Kali = 2KO,T (*Tartras kalicus, s. Kali tartaricum*);

neutrale Doppelsalze, worin 1 Aequivalent Säure mit 2 Aequivalenten von zwei verschiedenen Basen verbunden ist, z. B. das officinelle Seignettesalz = KONaO,T + 8 Aeq. Krystallwassser (*Tartras natrico-kalicus s. Natro-Kali tartaricum*);

saure Salze, worin 1 Aequivalent Säure mit 1 Aequivalent Basis und 1 Aepuivalent basischem Wasser verbunden ist, z. B. der sogenannte Weinstein = HOKO,T (*Tartras hydrico-kalicus s. Hydro-Kali tartaricum, Kali bitartaricum*);

basische Doppelsalze, worin 1 Aequivalent Säure mit 1 Aequivalent einer 1säurigen und 1 Aequivalent einer 3säurigen Base verbunden ist, z. B. der sogenannte Brechweinstein = $KOSbO^3T$ + Aq. (*Tartras stibioso-kalicus s. Stibio-Kali tartaricum*). Diese letzteren Salze bieten die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sie im Oelbade bei einer Temperatur von 200—220° C. längere Zeit erhalten 2 Aequivalente Wasser mehr, als sie ursprünglich enthalten, verlieren. Aus wasserleerem Brechweinstein = $KOSbO^3,C^8H^4O^{10}$ z. B. wird also $KOSbO^3,C^8H^2O^8$. Hieraus folgt, dass der Paarling in der Weinsäure, wenn man nämlich dieselbe als aus 2 Aequivalenten Oxalsäure mit einem aus $C\,H\,O^4$ bestehenden Paarling zusammengesetzt betrachtet (vgl. unten), sich unter solchen Verhältnissen in $C^4H^2O^2$ umwandelt. In Berührung mit Wasser wird das ursprüngliche Salz regenerirt.

Von den Weinsäuresalzen sind viele in Wasser wenig löslich oder ganz unlöslich (z. B. die neutralen Salze mit Magnesia, Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd als Basis). Die neutralen Salze mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basis

sind reichlich, die sauren viel weniger löslich. Im Probircylinder erhitzt, werden sie zerstört und verkohlen unter Verbreitung des der Weinsäure unter solchen Verhältnissen eigenthümlichen brenzlichen Geruchs. Die Base bleibt entweder kohlensauer (die alkalischen) oder reducirt (Brechweinstein) mit Kohle gemengt zurück. In nicht allzuverdünnter wässeriger Lösung erkennt man die in Wasser löslichen neutralen Weinsäuresalze an ihrem Verhalten gegen aufgelöstes saures schwefelsaures Kali, — beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von wenig löslichem sauren weinsauren Kali. In Wasser unlösliche Salze müssen in mässig verdünnter Salzsäure gelöst und zu der Lösung darin aufgelöstes essigsaures Kali zugefügt werden. Gehört das Salz zu denen, deren Basis durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. so muss die Lösung vorher durch dieses Reagens ausgefällt werden.

---

Die Weinsäure erleidet unter dem Einflusse einer höheren Temperatur mehrere eigenthümliche Modificationen, nämlich:

Verhalten der Weinsäure in der Wärme.

*α*. Durch rasches Erhitzen im Oelbade zwischen 170 und 180° bis zum Schmelzen, entsteht sogenannte Metaweinsäure oder amorphe Weinsäure = 2HO,mT, deren saure Ammoniak- und Kalisalze eine andere Krystallform besitzen als die entsprechenden Weinsäuresalze, auch in Wasser reichlicher löslich sind, und deren Lösung Kalksalze nicht fällt. — Die in Wasser lösliche metaweinsaure Magnesia ist in neuerer Zeit als Arzneimittel, anstatt des theureren Citronsäuresalzes, empfohlen worden (vgl. Pharm. Centralh. 1873. S. 377), geht aber in gelöstem Zustande allmälig in gemeine weinsaure Magnesia über und scheidet sich als solche krystallinisch aus.

*β*. Durch längeres Schmelzen verwandelt sich die Metaweinsäure unter Abgabe von Wasser in Tartralsäure, auch Isoweinsäure und Diweinsäure genannt, deren neutrale Salze gleich den sauren Weinsäuresalzen zusammengesetzt sind. Sie scheint mit wasserleerer Metaweinsäure gepaartes Metaweinsäurehydrat zu sein, also = $2HO(C^8H^4O^{10}mT)$. Das Kalksalz ist syrupartig, nicht krystallisirbar. leicht löslich und neutral; wird die Lösung längere Zeit siedend erhalten, so verwandelt es sich in freie Metaweinsäure und metaweinsauren Kalk.

*γ*. Durch langsames Erhitzen bis zur Verwandlung in eine schwammige Masse entsteht unter weiterem Entweichen von Wasser mit Tartrilid gepaartes Weinsäurehydrat = $2HO(C^8H^2O^8T)$, gewöhnlich Tartrelsäure oder lösliche wasserfreie Weinsäure genannt, deren Lösung in Lösungen von essigsaurem Kalk, Baryt, Strontian und Bleioxyd syrupige Niederschläge veranlasst, welche beim Sieden mit Wasser zunächst in Metaweinsäure und metaweinsaures Salz, darauf in Weinsäure und Weinsäuresalze übergehen.

*δ*. Wird die Tartrelsäure im Oelbade längere Zeit auf 180° erhitzt, so geht sie ohne Gewichtsverlust in unlösliches Weinsäureanhydrid ($C^8H^4O^{10}$) über, welches bei der Behandlung mit siedendem Wasser schnell in Weinsäurehydrat sich verwandelt.

*ε*. Zwischen 180 und 190° C. oder besser mit Bimsteinpulver gemengt der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt die krystallisirte Weinsäure in Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure oder Pyroweinsäure (nämlich: $2(2HO.C^8H^4O^{10}) = 4HO + 6CO^2 + 2HO,C^{10}H^6O^6$) welche krystallisirbar, in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslich ist. Sie gehört der homologen Bernsteinsäurereihe an (vgl. S. 314).

Mit einem Uebermaasse von Kalihydrat bei mässiger Wärme geschmolzen zerfällt die Weinsäure in Kleesäure und Essigsäure, worauf sich die Ansicht gründet, die Weinsäure als eine gepaarte Kleesäure zu betrachten, nämlich als $2HO(C^4H^4O^2 2C^2O^3)$.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Durch höchst concentrirte Salpetersäure kann die Weinsäure in Nitroweinsäure von noch unbekannter Constitution übergeführt werden, welche in wässeriger Lösung von selbst in Kohlensäure, Stickoxyd und eine neue Säure, Tar-

tronsäure = $C^6H^4O^{10}$, sich umsetzt. Die Tartronsäure giebt in höherer Temperatur Kohlensäure ab und wird zu Glycollsäure ($C^6H^4O^{10} = 2CO^2 + HO, C^4H^3O^5$), zum Theile aber auch unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser zu Glycollid ($C^6H^4O^{10} = 2CO^2 + 2HO + C^4H^2O^4$). — Durch Einwirkung von concentrirter Iodwasserstoffsäure wird die Weinsäure unter Austritt von 2 und 4 Aeq. Sauerstoff successiv in Aepfelsäure und Bernsteinsäure übergeführt.

---

§ 151. In manchen Weinsteinen ist neben Weinsäure noch eine andere Säure enthalten, welche Traubensäure (*Acidum uvicum s. racemicum*) genannt wird, und obwohl in Betreff der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung mit der Weinsäure vollkommen identisch, doch durch mehrere Eigenthümlichkeiten von dieser wesentlich sich unterscheidet. Sie krystallisirt in allseitig ausgebildeten schiefen rhombischen Säulen (1 gliederig), welche Krystallwasser enthalten, nämlich 2HO,Uv + 2 Aq. ($\bar{U}v = C^8H^4O^{10}$); dieses letztere entweicht bei + 100°, und es bleibt das reine Hydrat als eine gestaltlose verwitterte Masse zurück, welche genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie die krystallisirte Weinsäure. Die Krystalle erfordern 5¾ kaltes Wasser zur Lösung, somit sehr viel mehr als die Weinsäure; auch vom Weingeist wird sie in viel geringerer Menge gelöst. Die wässerige Lösung ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht; Kalkwasser der Lösung bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, veranlasst eine Trübung, welche beim Zusatz von Salmiaklösung nicht verschwindet oder, wenn es geschieht, doch sehr bald wieder zum Vorscheine kommt (Unterschied von Weinsäure), wohl aber durch viel Essigsäure (Unterschied von Oxalsäure). Sie fällt auch Gypslösung, was mit Weinsäure nicht der Fall ist, aber viel langsamer als Kleesäure. Gegen Lösungen von neutralen Kalisalzen verhält sich Traubensäure wie Weinsäure.

*Traubensäure.*

Neutralisirt man saures traubensaures Kali mit Natron oder Ammoniak und lässt die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdunsten, so scheiden sich in der Kälte gleiche Quantitäten von zwei Salzen aus, die zwar gleiche Krystallform haben, aber mit gewissen hemiëdrischen Flächen, die bei dem einen Salze rechts, bei dem andern links liegen (man nennt solche Körper dissymmetrisch, die Erscheinung selbst Dissymmetrie), so dass bei einiger Aufmerksamkeit beide Arten von Krystallen mechanisch gesondert werden können. Jede für sich in Wasser gelöst liefern sie Lösungen, wovon die eine den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts, die andere nach Links ablenkt; gegen Gypslösung verhalten sich beide aber gleich, sie veranlassen erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. Vereinigt zeigt sich die Mischung gegen das polarisirte Licht neutral und bringt in Gypslösung sogleich einen Niederschlag hervor (vgl. Journ. f. prakt. Chemie B. 100, S. 315 u. Liebig's Ann. B. 143, S. 376).

*Trennung der Traubensäure in rechts und links drehende Säure.*

Indem man die Lösungen beider Arten von Krystallen, jede für sich, durch salpetersaures Bleioxyd fällt und die gewaschenen Niederschläge dann durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, gelingt es, die Säuren beider Salze frei und abgesondert, und durch vorsichtiges Verdunsten auch krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle bieten dieselbe Gestalt und Winkelgrösse, dasselbe specifische Gewicht (1,75), dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit in Wasser dar, unterscheiden sich aber zunächst wesentlich durch eine entgegengesetzte Lage gewisser hemiëdrischer Flächen, ähnlich der, welche man bei den Salzen beobachtet, und durch ein gleich starkes, aber im entgegengesetzten Sinne wirksames Ablenkungsvermögen für das polarisirte Licht. Beide Säuren, von denen die nach Rechts ablenkende als vollkommen identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure sich verhält, stellen sich demnach als Gegensätze dar, aus deren Vereinigung die in Bezug auf Krystallgestalt, Thermoelektricität und Wirkung auf das polarisirte Licht indifferente Traubensäure hervorgeht. Pasteur, von dem diese Beobachtungen herrühren, hat die erstere Säure (die gewöhnliche Weinsäure) rechtsdrehende (*Acide dextrogyrique*), die zweite linksdrehende Säure (*Acide lévogyrique*) genannt. Deutsche Schriftsteller behalten für die erstere den Namen Weinsäure (Tartersäure) bei und nennen die zweite, um das gegensätzliche Verhalten anzudeuten, Antiweinsäure (Antitartersäure). — Neuerdings ist es Pasteur gelungen, die

gewöhnliche Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln, welche ganz mit der natürlichen übereinkommt. Es geschieht durch längeres Erhitzen gewisser weinsaurer Salze, besonders des weinsauren Cinchonins, bei 170° C., wobei aber auch noch eine vierte Weinsäure entsteht, welche in Bezug auf Indifferenz gegen polarisirtes Licht zwar mit der Traubensäure übereinstimmt, sich aber nicht wie diese in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen lässt. Sie scheint mit der aus der Dibrombernsteinsäure durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erzeugten Weinsäure identisch zu sein.

Ausserdem hat auch Löwig die Bildung von Traubensäure auf noch anderweitigem Wege nachgewiesen, nämlich aus der von ihm entdeckten Desoxalsäure ($3HO,C^{10}H^3O^{13}$), welche bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entsteht. Diese Säure geht nämlich bei längerem Erwärmen mit Wasser bei + 100° in Kohlensäure und Traubensäure über ($3HO,C^{10}H^3O^{13} = 2CO^2 + 2HO,C^8H^4O^{10}$).

### 3. Citronsäure.

Krystallisirt: $3HO,C^{12}H^5O^{11}$ 2 Aq. oder $C^6H^8O^7,H^2O = 210$.
bei + 100° getr.: $3HO,C^{12}H^5O^{11}$ oder $C^6H^8O^7 = 192$.
Wasserleer (in Salzen) = $C^{12}H^5O^{11} = \overline{Ci} = 165$.

Vorkommen der Citronsäure.

§ 152. Die Citronsäure (*Acidum citricum*) ist in vielen sauren Früchten (Citronen, Pomeranzen, Preiselbeeren, Johannisbeeren u. s. w.) mehrentheils in Gemeinschaft mit Wein- und Aepfelsäure enthalten, und wird besonders in Sicilien aus dem Safte der zur Versendung nicht geeigneten Citronen bereitet. Der geläuterte Saft wird zunächst mit Kalk neutralisirt, der gewonnene citronsaure Kalk dann mit heissem Wasser ausgewaschen und darauf durch Schwefelsäure zersetzt. Sie kommt im Handel in farblosen wasserhellen Krystallen vor, deren Grundform ein grades rhombisches Prisma (2gliedrig) ist, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{12}H^{10}O^{16}$ oder $C^6H^{10}O^8 = 210$ entspricht; sie verwittern in warmer Luft, deren Temperatur nicht + 100° C. übersteigt, und verlieren etwas über 8% Wasser; das Zurückbleibende ist $C^{12}H^8O^{14}$ oder $C^6H^8O^7 = 192$. Mittelst Bleioxyds lassen sich aus diesem noch 14% Wasser austreiben, und die zurückbleibende Verbindung hat die Zusammensetzung $3PbO,C^{12}H^5O^{11}$ oder, bei Zugrundelegung der neuen Atomwerthe der betreffenden Elemente, $(C^6H^5O^7)^2Pb^3$. Die Citronsäure ist somit eine dreibasische Säure (vgl. H. Kämmerer in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 148, S. 303 u. ff.) und die rationelle Formel für die krystallisirte Säure des Handels ist nach der ältern Schreibeweise $3HO,C^{12}H^5O^{11}$ 2 Aq. (d. h. 2 Aeq. Krystallwasser), nach der neuern $C^6H^8O^7,H^2O$, wie bereits oben angegeben. — Die Citronsäure verhält sich beim Erhitzen im Probircylinder für sich allein und mit concentrirter Schwefelsäure der Weinsäure ziemlich ähnlich. Sie ist in Wasser sehr reichlich löslich, ebenso in Weingeist, weniger in Aether; die wässerige Lösung schmeckt stark und angenehm sauer, ist ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, bringt in Auflösungen von Kalisalzen (weinsaure ausgenommen), ebenso in Kalkwasser, auch wenn letzteres vorwaltet, keine Trübung hervor (Unterschied von Oxal-, Wein- und Traubensäure), wird aber die Kalkwasser im Ueberschusse enthaltende Mischung erwärmt, so wird sie durch Abscheidung von citronsaurem Kalk ($3CaO,C^{12}H^5O^{11}$ 4 Aq. oder $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$) trübe, (Unterschied von Aepfelsäure und

Eigenschaften der Citronsäure.

charakteristisches Kennzeichen der Citronsäure). Wird essigsaures Bleioxyd einer Auflösung von Citronsäure zugesetzt, so entsteht unmittelbar ein Niederschlag von citronsaurem Bleioxyd, welcher, wofern ein Ueberschuss von Citronsäure vorhanden ist, durch Ammoniak gelöst wird, in Folge der Bildung von citronsaurem Ammon, welches mit citronsaurem Bleioxyd ein lösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet (Unterschied von äpfelsaurem Bleioxyd).

Man erkennt die Citronsäure als solche theils am äussern Ansehen, theils an dem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten zu Kalkwasser in der Kälte und beim Erwärmen. Um dieselbe auf beigemengte Weinsäure zu prüfen, löst man von einer grösseren Menge zerriebener Krystalle 4 Grm. in der doppelten Menge Wasser, fügt 12 Grm. essigsaure Kaliflüssigkeit und darauf 30 Grm. höchst rectificirten Weingeist hinzu — bei Gegenwart von Weinsäure entsteht, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsauren Kali. — Die conc. wässerige Lösung darf beim Eintröpfeln in starken Weingeist keine Fällung erleiden, ebenso auch nicht beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers.

---

*Verhalten in der Wärme.*

Der trockenen Destillation unterworfen erleidet die Citronsäure manche interessante Umwandelungen. Bei 175° beginnt zunächst die Umwandelung in Wasser und Aconitsäure (nämlich: $3HO,C^{12}H^{5}O^{11} = 2HO + 3HO,C^{12}H^{3}O^{9}$), welche letztere wiederum zum Theil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton (nämlich: $3HO,C^{12}H^{3}O^{9} = 4CO^{2} + 2CO + C^{6}H^{6}O^{2}$) zerfällt, theils unter Austritt von Kohlensäure in Itaconsäure sich umwandelt (nämlich: $3HO,C^{12}H^{3}O^{9} = 2CO^{2} + HO,C^{10}H^{5}O^{7}$), und diese letztere geht beim Umdestilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid (nämlich: $HO,C^{10}H^{5}O^{7} = 2HO + C^{10}H^{4}O^{6}$) über, welches an der Luft unter Aufnahme von Wasser zu Citraconsäurehydrat ($2HO,C^{10}H^{4}O^{6}$) wird. Beide, die Itacon- und Citraconsäure, können in wässeriger Lösung mittelst Natriumamalgams zu Brenzweinsäure desoxydirt werden (Kekulé). — Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Citronsäure in Wasser, Essigsäure und Kleesäure, welche an das Kali treten (nämlich: $3HO,C^{12}H^{5}O^{11} + 4KOHO = 6HO + 2KOC^{2}O^{3} + 2KOC^{4}H^{3}O^{3}$). (Bei diesen letztern Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten.)

## 4. Aepfelsäure.

Krystallisirt: $2HO,C^{8}H^{4}O^{8}$ oder $C^{4}H^{6}O^{5} = 134$.
Wasserleer (in Salzen): $C^{8}H^{4}O^{8} = \bar{M}l = 116$.

*Aepfelsäure*

§ 153. Die Aepfelsäure (Acidum malicum s. sorbicum) gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren. In Verbindung mit Kalk wird sie in fast allen Pflanzensäften angetroffen, frei ist sie in allen sauren Früchten nebst den übrigen Fruchtsäuren enthalten, und zwar ganz besonders in reichlicher Menge in den unreifen Aepfeln, daher der Name, den Beeren der Eberesche, des Schlehdorns, des Hollunders. Zur Darstellung werden vorzugsweise die noch nicht ganz reifen Ebereschenbeeren (Vogelbeeren) genommen.

Man versetzt zu diesem Behufe den durch Auspressen gewonnenen, durch Aufkochen und Durchseihen geklärten Saft mit so viel Kalkmilch, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, und erhält ihn in einem kupfernen Kessel einige Stunden lang im Sieden. Es setzt sich dabei neutraler äpfelsaurer Kalk als sandiges Pulver zu Boden, das man von Zeit zu Zeit mit einem kupfernen Löffel herausnimmt, so lange sich noch durch fortgesetzes Sieden etwas davon abscheidet.

Der also gewonnene rohe äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und portionenweise in eine erwärmte Mischung aus 1 Theil roher Salpetersäure und 10 Theilen Wasser eingetragen, so lange als noch davon gelöst wird. Man filtrirt dann und lässt erkalten. Es krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk, HOCaO, $C^8H^4O^8$ 8 Aq. = 225 oder $[C^4H^5O^5]^2Ca + 8H^2O = 450$ heraus, welcher durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten wird. Man löst diese Krystalle in 50 Theilen warmen destillirten Wassers auf, setzt dazu auf 36 Gewichtstheile des Salzes 10 Gewichtstheile in Wasser gelöste krystallisirte Kleesäure, stellt die Mischung durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite, filtrirt dann ab und lässt das Filtrat in einer flachen Porcellanschaale bei gelinder Wärme verdunsten.

Deren Eigenschaften.

Die Aepfelsäure, welche nur schwer in deutlichen Krystallen erhalten wird, bildet meistens nur krystallinische Krusten, ist farb- und geruchlos, schmilzt beim Erhitzen im Probircylinder, entwickelt saure stechende Dämpfe und hinterlässt nur wenig Kohle; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, verhält sie sich der Weinsäure ähnlich. Sie ist in Wasser und Weingeist sehr löslich, die wässerige Lösung schmeckt stark sauer, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Links ab (doch giebt es auch eine inactive Säure vgl. S. 327), fällt nicht Kalisalze (neutrale weinsaure ausgenommen), bringt in überschüssigem Kalkwasser weder sogleich (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure), noch beim Erwärmen des Gemisches (Unterschied von Citronsäure) eine Trübung hervor, verursacht in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen käsigen weissen Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erhitzen in der Flüssigkeit terpentinartig zusammenfliesst (charakteristisches Kennzeichen der Aepfelsäure). Wird zu der durch Aepfelsäure getrübten Bleizuckerlösung noch mehr Essigsäure zugefügt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, erscheint aber bei Neutralisation durch Ammoniak wieder (weiterer wesentlicher Unterschied von Citronsäure), löst sich aber in einem grössern Ueberschusse von Aetzammoniak vollständig. — Die Aepfelsäure ist zweibasisch und hat grosse Neigung, saure Salze zu bilden, von denen besonders das Ammonsalz durch die Leichtigkeit, mit der es in schönen Krystallen (AmOHO,$C^8H^4O^8$ oder $C^4H^5O^5$,Am), erhalten werden kann, sich auszeichnet.

Verhalten in der Wärme.

Der trockenen Destillation innerhalb einer begrenzten Temperatur (150—200°) unterworfen, zerfällt die Aepfelsäure zunächst in Wasser und eine nicht flüchtige Säure, welche sich auch in mehreren Pflanzen (*Fumaria off.*, *Glaucium luteum*, *Cetraria islandica*) vorfindet und Fumarsäure (auch Lichensäure und Paramaleïnsäure) genannt wird, und diese geht dann bei weiterer Erhitzung in flüchtige Maleinsäure (Brenzfumarsäure, Mafursäure) über. Beide Säuren haben dieselbe procentische Zusammensetzung, sind aber polymer, denn die Fumarsäure ist einbasisch (= HO,$C^4HO^3$), die Maleinsäure dagegen zweibasisch (= 2HO,$C^8H^2O^6$), die procentisch ebenfalls gleich zusammengesetzte Aconitsäure ist dreibasisch (3HO,$C^{12}H^3O^9$). Die Fumarsäure ist in Wasser wenig, die Maleinsäure sehr löslich; die Lösung der Fumarsäure fällt auch bei grösster Verdünnung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, nicht aber die Maleinsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, geht die Aepfelsäure unter Auftreten von Wasserstoffgas in Oxalsäure und Essigsäure über, nämlich: $2HO,C^8H^4O^8 + 3KOHO = 2KOC^2O^3 + KOC^4H^3O^3 + 4HO + 2H$. — Aepfelsaurer Kalk mit etwas Wasser und etwas Bierhefe angerührt und bei einer Temperatur zwischen 20—25° C. sich selbst überlassen, geht bald in Gährung über, in deren Verlauf die Aepfelsäure in Kohlensäure und Buttersäure unter gleichzeitigem Auftreten von Wasserstoff zerfällt. Geht die Gährung nicht allzu stürmisch vor sich (was von der Beschaffenheit des Ferments und der Temperatur abzuhängen scheint), so veranlasst

letzterer gleichzeitig die Desoxydation eines Theils der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure, denn $2HO,C^8H^4O^8 + 2H = 2HO + 2HO,C^8H^4O^6$, gleichwie auch in der That eine solche Reduction der Aepfelsäure mittelst concentrirter Iodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Iod ausgeführt werden kann. Umgekehrt ist es aber auch gelungen, Bernsteinsäure nach vorgängiger Umwandelung in Brombernsteinsäure ($2HO,C^8{}^{H^3}_{Br}O^6$) in Aepfelsäure überzuführen (Kekulé). Aber die also erzeugte Aepfelsäure ist optisch inactiv, ebenso wie diejenige, welche durch Einwirkung salpetriger Säure auf Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) entsteht, welche letztere sich somit zur Aepfelsäure verhält wie Alanin oder Amidopropionsäure zur Oxypropionsäure oder Milchsäure (vgl. Bernsteinsäure).

## 5. Milchsäure.

Concentrirteste: $= HO,C^6H^5O^5$ oder $C^3H^6O^3 = 90$.
Wasserleer (in Salzen): $= C^6H^5O^5 = L = 81$.

§ 154. Die Milchsäure (*Acidum lacticum*), zuerst von Scheele in der sauren Milch wahrgenommen, daher auch der Name, findet sich in der thierischen Oeconomie*) sehr allgemein vertreten vor, und wird ausserdem in grosser Menge erzeugt bei dem Uebergange vieler vegetabilischer organischer Substanzen, als des Mehlkleisters, Stärkewassers, des Saftes von Runkelrüben und anderen Wurzelfrüchten, des Sauerkohls, in die saure oder sogenannte schleimige Gährung, wo dem Sauerwerden keine Weingeistbildung, wie bei der Essigerzeugung, vorangeht. Sie tritt ausserdem noch als Oxydationsproduct des Propylenalkohols (Propylglycol) auf (nämlich: $C^6H^8O^4 + 4O = 3HO + C^6H^5O^5$), und entsteht auch wenn Ameisensäure *in statu nascente* mit Weinaldehyd zusammentrifft (nämlich: $C^2HO^3 + C^4H^4O^2 = C^6H^5O^5$ vgl. S. 313). In pharmaceutischen Laboratorien stellt man die Milchsäure, welche in neuerer Zeit sowohl in unneutralisirtem Zustande, als auch in Verbindung mit Basen, besonders Eisenoxydul auch als Arzneimittel benutzt wird, folgendermaassen dar: Vorkommen der Milchsäure.

Vier Liter abgerahmter Milch werden zur Selbstsäuerung hingestellt und die Flüssigkeit, sobald die Säuerung und in Folge dessen die Gerinnung vor sich gegangen, durch ein Haarsieb oder leinenen Spitzbeutel von nicht allzudichter gebleichter Leinwand gegossen; wenn nichts mehr abfliesst, wird das Coagulum abgenommen, mit 2 Liter destillirtem Wasser gemischt und in das Seihezeug zurückgegeben. In den vereinigten trüben Colaturen werden 150 Grm. Milchzucker gelöst, zu der Lösung 100 Grm. zweifach-kohlensaures Natron in ganzen Stücken zugefügt, das Ganze an einem warmen Orte (25—30° C.) ruhig stehen gelassen, bis Lackmuspapier dadurch abermals eine deutliche dauernde Röthung erleidet, darauf von Neuem 50 Grm. Natronsalz zugesetzt und abermals säuren gelassen. Hierauf setzt man noch 25 Grm. Natronsalz zu und fährt so fort, bis kein weiteres Sauerwerden bemerklich wird. Die gesammte Flüssigkeit wird zuletzt durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure stark sauer gemacht, im Dampfbade eine Stunde lang erhitzt oder auch in einem verzinnten Kessel über freiem Darstellung.

*) Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure weicht übrigens in manchen Eigenschaften von der durch Gährung erzeugten Säure ab. So enthält das fleischmilchsaure Zinkoxyd 1 Aequivalent Krystallwasser weniger, ist in Wasser in viel grösserer Menge und auch in Weingeist, worin das Zinksalz der durch Gährung erzeugten Säure unlöslich ist, sehr reichlich löslich. Durch Erhitzen auf 130—140° wird die Fleischmilchsäure in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure übergeführt, welches durch Einwirkung von Wasser zu gewöhnlicher Milchsäure wird (Strecker).

Feuer rasch zum Sieden gebracht, dann durchgeseiht und der Rückstand im Seihetuche mit etwas Wasser ausgesüsst. Das Durchgeseihte wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet und dieser Syrup endlich mit dem sechsfachen Volum Weingeist von 80 % vermischt. Die weingeistige Mischung wird absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit mittelst eines zweischenkeligen Glashebers abgenommen, auf den Rückstand von Neuem Weingeist gegossen, das Ganze geschüttelt und in einen aus Filz verfertigten spitzen Filtrirsack gegossen. Die vereinigten klaren Flüssigkeiten werden hierauf mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink, deren Zinkgehalt gleich ist der Hälfte des verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons, vermischt. Nach 24 Stunden oder auch länger wird das abgeschiedene milchsaure Zinkoxyd auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, gut abtropfen gelassen, zuletzt stark ausgedrückt und die rückständige Masse in rectificirten Weingeist vertheilt. Die Mischung wird von Neuem durchgeseiht, ausgepresst und das Salz endlich durch Auflösen in heissem Wasser und Krystallisation gereinigt. Das reine milchsaure Zinkoxyd ($ZnO, C^6H^5O^5$ 3 Aq. = 148,6 oder $[C^3H\ O^3]^2Zn + 3H^2O$ = 297,2) wird in der 50fachen Menge Wasser gelöst, das Zink hierauf durch einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases als Schwefelzink ausgefällt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet.

Eigenschaften der Milchsäure.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Milchsäure stellt eine farblose oder wenig gelbliche syrupige Flüssigkeit dar, von stark saurem Geschmack, ohne Geruch, mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar und wird von Aether einer concentrirten wässerigen Lösung entzogen, was ein Mittel an die Hand giebt, die Säure von einem Gehalt an Mannit, welches in der rohen Säure selten fehlt, zu befreien. Die concentrirte Milchsäure erstarrt noch nicht bei — 24° C. und unterscheidet sich dadurch zunächst von der krystallisirbaren Glycollsäure. Die Zusammensetzung der concentrirtesten Säure (im luftverdünnten Raume über Aetzkalk verdunstet), deren spec. Gew. nach Mendelejew = 1,248 bei 15° C. (das specif. Gew. des Wassers bei + 4° C. als Einheit genommen) entspricht obiger Formel*), und unterscheidet sich somit von der der Propionsäure durch ein mehr von 2 Atomen Sauerstoff, daher auch der derselben von Kolbe beigelegte Name Oxypropionsäure. Sie treibt in der Wärme die Essigsäure aus ihren Salzen aus, erzeugt in concentrirten Lösungen von essigsaurem Zinkoxyd und essigsaurer Magnesia krystallinische Niederschläge von milchsaurem Zinkoxyd und milchsaurer Magnesia, zersetzt auch theilweise Chlormagnesium und Chlorcalcium, löst auch dreibasisch-phosphorsauren Kalk leicht auf und coagulirt Eiweiss. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Milchsäure verflüchtigt sich ein kleiner Theil dieser letzteren mit den Wasserdämpfen; in concentrirtem Zustande mit Platindraht rasch bis auf 200° C. erhitzt, destillirt die Milchsäure fast vollständig ohne Zersetzung über. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, liefert die Milchsäure unter lebhaftem Aufbrausen und dunkelbrauner Färbung nahe 1/3 ihres Gewichts Kohlenoxydgas, ohne alle Kohlensäure. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. — Zu etwas von einer Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zugesetzt, hindert sie nicht die Fällung von Eisenoxydhydrat bei nachherigem Zusatze von Aetzkaliflüssigkeit. Wird statt der letzteren Aetzammoniakflüssigkeit genommen, so entsteht zwar sogleich kein Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen. — Zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zugefügt, entsteht dadurch keine Fällung (Unterschied von Aepfelsäure) und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatz von Aetzammoniak (Unterschied von der Glycollsäure, welche gegen Wasser, Weingeist und Aether der

Verhalten in der Wärme.

Milchsäure ähnlich sich verhält, unter den obigen Verhältnissen aber einen weissen flockigen Niederschlag giebt*).

*) Diese concentrirteste Milchsäure ist sehr hygroskopisch, daher unbeständig; Ph. Germ. (1872) fordert ein spec. Gew. = 1,24, nahehin einem Gehalt von 3—3½ % freiem Wasser entsprechend; aber auch solche Säure ist noch stark hygroskopisch. Die Milchsäure des Handels hat selten ein höheres spec. Gew. als 1,21 bei 15° C., enthält in solchem Falle nahehin 25 % freies Wasser; es dürfte solche Säure wohl jeder billigen arzneilichen Anforderung entsprechen.

Man erkennt die Milchsäure leicht an deren beschriebenen Eigenthümlichkeiten. Die Reinheit ergiebt sich aus ihrem Verhalten

Nachweis der Reinheit.

beim Erhitzen auf Platinblech: bringt man einige Tropfen syrupige Milchsäure auf Platinblech und erhitzt über der Weingeistlampe, so fängt die Säure leicht Feuer, verbrennt mit heller Flamme und hinterlässt einen nur sehr geringen kohligen Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen endlich auch verschwindet;

gegen Weingeist und Aether: man bringt einige Tropfen von der syrupigen Säure in einen Probircylinder, darauf etwa doppelt so viel höchst rectificirten Weingeist und schüttelt — die Mischung muss klar sein und auch bei nachherigem Zusatze von Aether klar bleiben oder eine nur sehr unbedeutende Opalisirung (gewöhnlich von einem geringen Gehalt an Mannit herrührend) zeigen;

gegen Kalkwasser: man bringt einen Tropfen von der Säure in ein Reagirglas und fügt dann unter Umschütteln gutes klares Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zu — es darf weder bald, noch beim Erwärmen eine Trübung eintreten (Unterschied von Phosphor-, Klee-, Wein- und Citronsäure).

Milchsäure.

gegen Chlorbaryumlösung und ebenso gegen Bleizuckerlösung es darf darin durch Milchsäure keine Trübung hervorgebracht werden (Abwesenheit von Schwefelsäure und Aepfelsäure);

gegen Kupfervitriollösung: man bringt einige Tropfen von der syrupigen Milchsäure in einen Probircylinder, fügt dazu die 2—3fache Menge Wasser und darauf einen Tropfen von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd — es darf weder bald noch bei Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit eine Fällung eintreten, sondern im letzteren Falle die Mischung nur intensiver blau gefärbt erscheinen (Abwesenheit von Gummi). Wird die blaue Mischung längere Zeit gekocht, so fällt kein rothes Kupferoxydul, sondern schwarzes Kupferoxyd nieder (Abwesenheit von Zucker);

gegen Schwefelwasserstoffwasser, welches dadurch keinerlei Trübung erfahren darf (Abwesenheit von Metallen);

gegen Zinkoxyd: Man giebt in ein Becherglas etwa 1 Grm. von der syrupigen Säure, fügt dann halb soviel Zinkoxyd, welches man vorher mit etwas Wasser zu einer Milch verrieben hat, hinzu und lässt auf dem Wasserbade verdampfen. Man nimmt den fast trockenen Rückstand mit stärkstem Weingeist (absoluter Alkohol des Handels) auf, filtrirt und lässt das weingeistige Filtrat verdunsten — es darf kein neutraler syrupiger Rückstand verbleiben (Abwesenheit von Glycerin).

---

Verhalten bei der trockenen Destillation.

Der trockenen Destillation in einer tubulirten Retorte bei bis auf 130—140° C. langsam gesteigertem Feuer unterworfen, zeigt die Milchsäure ein interessantes Verhalten: zunächst geht Wasser mit wenig Milchsäure über, und giesst man nun, sobald ohne Erhöhung der Temperatur nichts mehr überdestillirt, den Rückstand aus und lässt erkalten, so gesteht derselbe zu einer amorphen gelblichen Masse, welche Milchsäureanhydrid (auch Dilactylsäure genannt) ist, das in Wasser kaum, in Weingeist und Aether aber sich leicht löst. Die weingeistige Lösung reagirt und schmeckt auch nicht sauer, sondern bitter. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht es wieder in hydratische Milchsäure über. Es schmilzt schon unter 100°, lässt sich dann, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf 240° erhitzen, zerfällt aber bei 260° in Milchsäurehydrat und Lactid = $C^6H^4O^4$ und dieses dann weiter in Aldehyd und Kohlenoxyd. Dabei entstehen noch einige secundäre Neben-

producte. Das Lactid, welches zur Milchsäure in derselben Beziehung steht, wie Glycollid zur Glycollsäure (Oxyessigsäure), ist geschmack- und geruchlos, sublimirbar und krystallirbar, in heissem Weingeiste löslich, wenig in Wasser, unter dessen Einwirkung es allmälig wieder zu Milchsäurehydrat wird. — Dieses Verhalten der Milchsäure weist darauf hin, dass dieselbe mit Weinaldehyd gepaarte Ameisensäure sein dürfte, also $HO (C^4H^4O^2, C^2HO^3)$, wie denn auch in der That eine mit Cyanwasserstoff gesättigte Lösung von Weinaldehyd in Wasser mit Salzsäure digerirt und dann im Wasserbade verdunsten gelassen, eine Chlorammonium und Milchsäure enthaltende Masse liefert (nämlich: $H, C^2N + C^4H^4O^2 + HCl + 4HO = NH^4Cl + HO, C^4H^4O^2, C^2HO^3$). Aldehydammoniak, anstatt Aldehyd, liefert bei

Alanin und dessen Isomeren.

gleieher Behandlung einen alkalischen Körper, Alanin, dessen Zusammensetzung der empirischen Eormel $C^6NH^7O^4$ entspricht. Die rationelle Formel könnte sein: $C^4H^4O^2, C^2HO^2, NH^2$, d. h. mit Aldehyd gepaartes Formamid, oder $HO, C^6{}^{H^4}_{NH^2}O^3$, d. h. Amidopropionsäure; in der That zerfällt es auch unter der Einwirkung von salpetriger Säure in Wasser und Milchsäure, nämlich: $C^6NH^7O^4 + NO^3 = 2N + HO + C^6H^6O^6$, und verhält sich in dieser Beziehung ganz wie das damit isomere Laetamid (milehsaures Ammoniumoxyd minus 2 Molecüle Wasserelemente $= NH^4O, C\,H^5O^5 - 2HO$). Das Alanin ist ferner noch isomer mit Sarkosin (Methylamid der Glyeollsäure, d. h. $N{}^{H^3}_{C^2H^3}O, C^4H^3O^5$ minus $2\,HO$, oder Methamidoessigsäure $= HO, C^4 (H^2N{}^{H}_{C^2H^3}O^3)$ und mit Urethan (carbaminsaures Aethyloxyd $= C^4H^5O, NH^2CO, CO^2$). — Durch Iodwasserstoffsäure wird Milehsäure unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Iod zu Propionsäure reducirt (vgl. Chem. Centralbl. 1872. S. 500)

Milehsäure und Kalihydrat bei mässiger Wärme geschmolzen, liefern essigsaures und oxalsaures Kali, Wasser und Wasserstoffgas, nämlieh: $C^6H^6O^6 + 2KOHO = KOC^4H^3O^3 + KOC^2O^3 + 2HO + 3H$.



Milchsaurer Kalk mit Wasser und faulendem Käse bei 25—30° C. digerirt, geht in Gährung über und verwandelt sieh in buttersauren Kalk, kohlensauren Kalk, freie Kohlensäure und Wasserstoff, nämlich:

$$2(CaO, C^6H^5O^5) + HO = CaO, C^8H^7O^3 + CaOCO^2 + 3CO^2 + 4H.$$

(Bei allen diesen Erörterungen sind die älteren einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente zum Grunde gelegt.)

## 6. Ameisensäure.

Wasserfrei (in Salzen) $= HC^2O^3$ oder $(H, C^2O^2)\,O = Fo = 37$.

Hydrat $= HO, C^2HO^3 = HO\bar{F}o$ oder $CH^2O^2 = 46$.

Vorkommen der Ameisensäure.

§ 155. Die Ameisensäure (*Acidum formicum*) ist in den Ameisen fertig gebildet und frei enthalten, daher der Name; sie findet sich ausserdem noch in den Haaren gewisser Raupen und anderer Insecten, auch in gewissen Pflanzentheile vor, so im Safte von Urtica urens, in den Tamarindenfrüchten u. a., ferner auch in mehreren Mineralwässern (Brückenau, Weilbach, Marienbad). Als Product tritt sie bei sehr vielen chemischen Reactionen auf, so besonders bei der Oxydation des Holzgeistes (vgl. S. 260) und der sogenannten Camphene an der Luft (daher das Vorkommen im Terpentin, Terpentinöl, in den Kiefernadeln), bei der trockenen Destillation der krystallisirten Oxalsäure (vgl. S. 318), und in besonders reicher Menge bei der Destillation einer Auflösung von krystallisirter Oxalsäure in Gly-

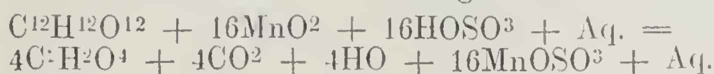
cerin*) (vgl. Journ. f. prakt. Chemie B. 97, S. 168), ferner bei der Behandlung von Weinsäure, Zucker, Stärke und vieler anderer organischer Substanzen mit Manganhyperoxyd oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure, ferner bei der Einwirkung starker Mineralsäuren und Alkalien auf Blausäure (vgl. S. 332). Endlich hat auch Berthelot beobachtet, dass Ameisensäure entsteht, wenn feuchtes Kalihydrat, mit Kohlenoxydgas in einem Kolben eingeschlossen, längere Zeit der Einwirkung einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird: $2CO + KOHO$ geben $KO,C^2HO^3$. Stärke, Braunstein und Schwefelsäure sind aber gewöhnlich die Materialien, deren man sich zur Production von Ameisensäure bedient, und verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen:

Bereitung von Ameisensäure.

Man mischt in einem hohen hölzernen Gefässe oder grossen irdenen Topfe 8 Gewichtstheile Wasser mit 5 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und trägt in die noch heisse Mischung unter fortdauerndem Umrühren mit einem hölzernen Stocke ein inniges Gemisch aus 1 Theil Stärkemehl und 4 Theilen fein gemahlenem, möglichst reinem Braunstein oder Manganhyperoxyd (von unreinem, folglich sauerstoffärmerem, Braunstein muss eine verhältnissmässig grössere Menge genommen werden) allmälig ein. Wegen des stattfindenden starken Aufbrausens muss das Gefäss geräumig sein und das Eintragen mit Vorsicht geschehen. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen worden, fährt man mit dem Umrühren fort, bis die schwarze Farbe des Braunsteins verschwunden und in eine graue übergegangen ist. Man giesst hierauf noch 4 Theile Wasser zu, rührt um, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit vom Bodensatze ab, spült diesen noch 1—2 mal mit Wasser ab, bringt endlich die gesammte Flüssigkeit in eine tubulirte kupferne Destillationsblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn und destillirt so lange, als sich das Destillat noch merklich sauer zeigt. Von Zeit zu Zeit kann etwas Wasser in die Blase nachgegossen werden, um das Festansetzen von schwefelsaurem Manganoxydul zu vermeiden. Zu dem gesammten Destillate setzt man so viel von einer abgewogenen Menge krystallisirten kohlensauren Natrons zu, als zur Neutralisation erforderlich, und bestimmt dann dessen Gewicht. Die neutrale Flüssigkeit wird darauf soweit verdampft, bis deren Gewicht dem des verbrauchten kohlensauren Natrons gleichkommt. Andererseits verdünnt man soviel concentrirte Schwefelsäure, als dem dritten Theile des Gewichts des verbrauchten kohlensauren Natrons entspricht, mit gleichviel Wasser, giesst die Mischung in eine weitmündige Flasche, fügt die Lösung des ameisensauren Natrons allmälig hinzu und lässt nun das Ganze durch mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen, damit ein grosser Theil von dem entstandenen schwefelsauren Natron herauskrystallisire. Sobald diess geschehen, lässt man die saure Flüssigkeit von den Krystallen vollständig abfliessen, giesst dieselbe in eine tubulirte Retorte, fügt dazu so viel krystallisirte schwefelsaure Magnesia, als ungefähr schwefelsaures Natron noch darin vorhanden, und destillirt hierauf aus dem Sandbade bis nahe zur Trockne ab. Sollte das Destillat durch eine geringe Menge von schwefeliger Säure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure verunreinigt sein, so fügt man, um die erstere Säure zu beseitigen, so viel aufgelöstes rothes chromsaures Kali zu, als erforderlich, um dieselbe in Schwefelsäure überzuführen, d. h. so lange, als noch eine Umwandelung der gelben Farbe in die grüne erfolgt, neutralisirt dann etwa $^1/_{20}$ von der ganzen Mischung mit trockenem kohlensauren Natron, mischt hierauf das Uebrige hinzu und rectificirt das Ganze. Das Rectificat wird ein spec. Gewicht sehr nahe = 1,13 haben und enthält dann gegen die Hälfte reine Säure.

Actiologie des Vorgangs.

Bei dem obigen Processe wird die Stärke zunächst in Zucker übergeführt und dieser wird dann durch den Sauerstoff des Manganhyperoxyds, welches zu Manganoxydul reducirt wird, zu Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure oxydirt. Dieser Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:



$$C^{12}H^{12}O^{12} + 16MnO^2 + 16HOSO^3 + Aq. =$$
$$4C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 4HO + 16MnOSO^3 + Aq.$$

Die Ausbeute entspricht übrigens niemals dem durch obige Gleichung ausgedrückten theoretischen Resultat, bleibt vielmehr weit hinter denselben zurück,

weil es nicht zu vermeiden ist, dass ein grosser Theil der Ameisensäure sofort weiter zu Kohlensäure oxydirt werde. Der Zusatz der schwefelsauren Magnesia bei der Zersetzung des ameisensauren Natrons durch die Schwefelsäure hat zum Zwecke, durch Bildung eines leichtlöslichen Doppelsalzes die Abscheidung von wasserleerem schwefelsauren Natron in der Retorte zu verhindern, welches ein heftiges, die Destillation gefährdendes Aufstossen veranlassen würde.

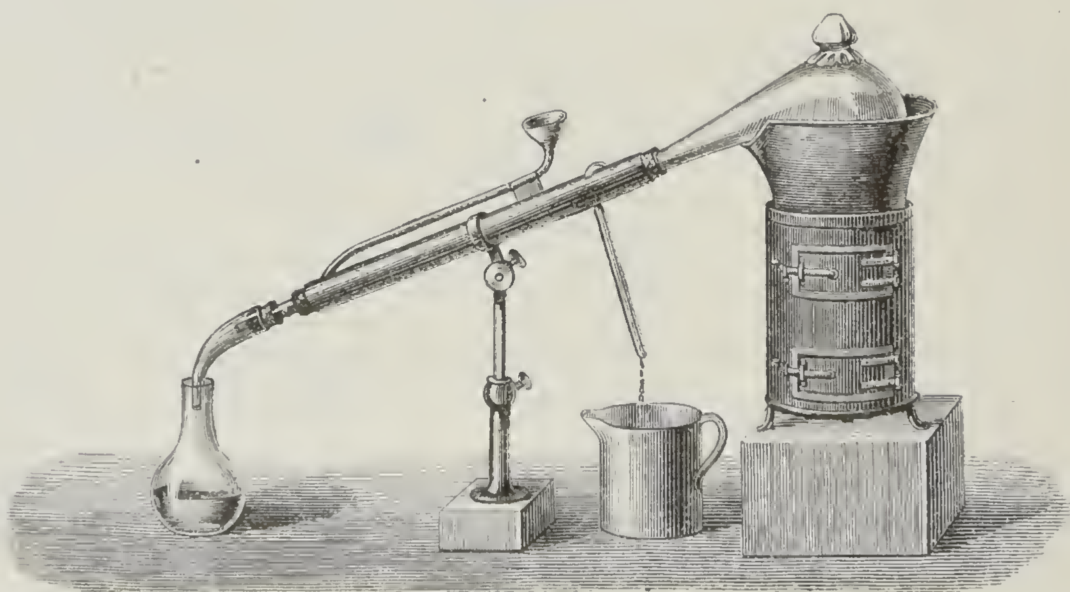
*) Die krystallisirte Oxalsäure ($3HO,C^2O^3$) enthält in 2 Molecülen grade auf die Bestandtheile von $4HO$, $2CO^2$ und $HO,C^2HO^3$ d. h. Ameisensäurehydrat und zerfällt bei beschränkter Erhitzung in diese Producte. Bei Steigerung der Temperatur jedoch, welche beim Erhitzen der Oxalsäure für sich oder mit Quarzsand gemengt, wie von Gerhardt vorgeschlagen wurde, unvermeidlich ist, zerfällt die Ameisensäure im Momente des Entstehens zum grossen Theile weiter in Kohlenoxyd und Wasser ($HO, C^2HO^3 = 2CO + 2HO$). Diese secundäre Zersetzung wird vermieden, wenn die Oxalsäure nach obigem, zuerst von Berthelot angegebenen und später von Lorin verbesserten Verfahren, mit einem Zusatze von Glycerin erhitzt wird. Es ist jedoch schwer hierbei die gleichzeitige Bildung von Nebenproducten auf Kosten des Glycerins zu vermeiden. Als solches Nebenproduct tritt namentlich ameisensaures Allyloxyd = $C^6H^5O,C^2HO^3$ auf, welches der gewonnenen Ameisensäure einen auffallend reizenden Geruch ertheilt (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 156, S. 129 u. ff.).

---

Gewinnung sehr reiner Ameisensäure.

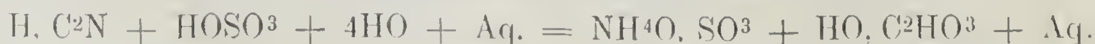
Sehr reine Ameisensäure gewinnt man übrigens leicht durch Zersetzung des nach der Methode von Löwig dargestellten Ameisenäthers (vgl. S. 284) mit Wasser. Es zerfällt nämlich das ameisensaure Aethyloxyd hierbei ziemlich schnell in Weingeist und Ameisensäure, welche durch eine fractionirte Destillation leicht von einander getrennt werden können. — Hat es keine Eile, so kann man auch folgenden Weg einschlagen: man verdünnt eine beliebige Menge englischer Schwefelsäure mit dem gleichen Gewicht Wasser, leitet dann in das erkaltete Gemisch Cyanwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und stellt hierauf das mit einem Stöpsel nicht allzufest verschlossene Gefäss an einem abgelegenen sichern Orte bei Seite, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden. Man verdünnt dann mit gleichviel Wasser und destillirt aus einer tubulirten Retorte (Fig. 96) die auf Kosten

Fig. 96.



des Cyanwasserstoffs erzeugte Ameisensäure ab. Der Rückstand in der Retorte ist ein wässeriges Gemisch aus Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und kann mannigfaltig verwerthet werden, so zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas u. dgl. Die Ameisensäurebildung unter diesen Verhältnissen lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$H, C^2N + HOSO^3 + 4HO + Aq. = NH^4O, SO^3 + HO, C^2HO^3 + Aq.$$



Eigenschaften.

Die concentrirteste Ameisensäure, d. h. das reine Ameisensäurehydrat, kann wegen der grössern Zersetzbarkeit der Ameisensäure nicht in gleicher Weise wie die concentrirteste Essigsäure bereitet werden. Erforderlichen Falls wird vollkommen trockenes, fein zerriebenes ameisensaures Bleioxyd, nachdem es mit grobem Glaspulver gemischt worden, in einem zu diesem Zwecke zweckmässig eingerichteten Apparate mittels trockenen Schwefelwasserstoffgases zersetzt, nämlich: $PbO, C^2HO^3 + HS = PbS + HO, C^2HO^3$, oder man lässt Chlorschwefel (SCl) auf ameisensauren Baryt, dem eine gewisse Menge Wasser zugesetzt worden, einwirken. Der Vorgang hierbei ist folgender:



$$4(BaO, C^2HO^3) + 4HO + 3SCl = BaOSO^3 + 3BaCl + 2S + 4(HO, C^2HO^3).$$

Das reine Ameisensäurehydrat ($HO, C^2HO^3$ oder $HO, (H, C^2O^2)O$, d. h. Hydryl-Carboxylsäurehydrat oder Formoxylsäurehydrat) ist eine farblose, an der Luft schwachrauchende Flüssigkeit von durchdringendem sauren Geruch und ätzender Wirkung auf die Haut, besitzt ein spec. Gew. = 1,221 bei + 20⁰, krystallisirt bei 0⁰, siedet bei 103⁰, lässt sich dann entzünden und brennt mit schwacher blauer Flamme. Ameisensäureanhydrid hat noch nicht dargestellt werden können.

Durch Zusatz von Wasser zum Ameisenhsäureydrat wird dessen spec. Gewicht vermindert, der Siedpunct aber erhöht. Eine Säure, worin auf 2 Aeq. Säurehydrat 3 Aeq. Wasser enthalten sind, siedet constant bei 107⁰ C. und zeigt ein spec. Gew. bei + 20⁰ C. = 1,15. Bei 4 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Säurehydrat ist das specif. Gew. = 1,12, und der Siedpunct zunächst etwas höher, und allmälig auf 107⁰ herabsinkend in Folge des Verdampfens einer wasserreichern Säure. Der Säuregehalt einer verdünnten Ameisensäure wird jedenfalls am besten auf acidimetrischen Wege mittelst einer genau titrirten Lösung von kohlensaurem Kali oder mittelst wasserleeren reinen kohlensauren Natrons erforscht. 53 von letzterem Salze = 46 Ameisensäurehydrat. Die verdünnte Ameisensäure hat mit Essigsäure von gleicher Stärke in Bezug auf äusseres Ansehen, Geruch und Geschmack die grösste Aehnlichkeit, theilt auch mit dieser die Eigenschaft, nach vorheriger Neutralisation mit einem Alkali Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zu röthen, unterscheidet sich aber andererseits wesentlich davon, ausser durch das weit höhere spec. Gewicht, zunächst noch durch das Verhalten gegen Lösungen von übermangansaurem Kali, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen, und gegen gebrannte Magnesia.

Erkennung und Nachweis der Reinheit.

Eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 1000) in Essigsäure, welche frei ist von Empyreuma, getröpfelt, färbt diese dauernd roth, Ameisensäure dagegen nur schnell verübergehend; in alkalischer Lösung geht die Reduction noch weit schneller vor sich, und gleichzeitig wird Manganoxyd abgeschieden.

Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösungen, mit Essigsäure gelinde erwärmt, erleiden keine Veränderung, während Ameisensäure unter solchen Verhältnissen sehr bald eine Abscheidung von Metall veranlasst.

Wird verdünnte Ameisensäure mit einem Ueberschusse von gebrannter Magnesia versetzt und das Gemisch im Wasserbade eingetrocknet, so nimmt Weingeist aus dem Rückstande nichts auf, da ameisensaure Magnesia in Wasser wenig, in Weingeist gar nicht löslich. Essigsaure Magnesia dagegen ist in Wasser und Weingeist reichlich löslich. Man kann daher auch dieses Verfahren benutzen, um Ameisensäure auf beigemengte Essigsäure zu prüfen und auch davon zu trennen. Aehnliche Unterschiede, Lösungsmitteln gegenüber, bieten auch ameisensaures und essigsaures Bleioxyd dar.

Wird in einem Reagircylinder etwas von nicht allzuverdünnter Ameisensäure zu einem gleichen Volum von einer Mischung aus Weingeist und conc. Schwefelsäure gegeben und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt, so tritt alsbald der Geruch nach Ameisenäther auf, welcher vom Geruche des unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Essigäthers sehr verschieden ist.

---

Ameisensäuresalze.

Die Ameisensäure bildet mit Sauerstoffbasen verbunden die Ameisensäuresalze (*Sales formici*, *Formiates*), in denen der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache vom Sauerstoffgehalte der Base beträgt. Sie sind in der Hitze leicht zersetzbar, ebenso beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure, wobei die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxydgas zerfällt. Mit einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure und Weingeist übergossen und gelinde erwärmt, entwickeln sie den Geruch nach

Ameisenäther, welcher, wie schon erwähnt, von dem des Essigäthers sehr abweicht. Mit einem Ueberschuss von Kalihydrat behutsam erwärmt, liefern sie Wasserstoffgas und oxalsaures Kali. In Wasser sind sie sämmtlich löslich, doch mehrentheils in geringerem Grade als die entsprechenden Essigsäuresalze, so das Magnesia- und Bleioxydsalz. Gegen Eisenoxydlösung, gegen Lösungen von Silbersalzen, Quecksilberoxydulsalzen verhalten sich ameisensaure Alkalien ähnlich den essigsauren Alkalien, doch gehen die in beiden letzteren Fällen entstandenen weissen krystallinischen Niederschläge allmälig, rasch beim Erwärmen, in das Graue oder Grauschwarze über durch Abscheidung von Metall. In Quecksilberchloridlösung entsteht beim Zusatze eines aufgelösten ameisensauren Salzes sofort, besonders beim Erwärmen, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür. Vorhandene freie Chlorwasserwasserstoffsäure und grössere Mengen von Chloralkalimetallen hindern die Reaction. — Ameisensaures Ammon zerfällt bei raschem Erhitzen in Blausäure und Wasser (vgl. § 195 am Schlusse); langsam auf 160—200° erhitzt, liefert es Wasser und Formamid (Chem. Centralbl. 1864. S. 1067).

*Spiritus Formicarum.* Ameisensäure macht den wesentlich wirksamen Gemengtheil des Ameisengeistes (*Spiritus Formicarum*) aus. Derselbe wird besonders kräftig, d. h. reich an Ameisensäure, erhalten, wenn man 2 Th. frische Waldameisen (*Formica rufa*) mit gleichviel heissem Wasser übergiesst, das Ganze in einem Mörser zerstösst, dazu $3^1/_2$ Th. rectificirten Weingeist zusetzt und hierauf aus einem gläsernen Destillirapparate im Chlorcalciumbade 4 Th. abdestillirt. Das Destillat reagirt in Folge seines Gehaltes an Ameisensäure sauer, wird durch etwas von einer verdünnten Lösung von essigsaurem Baryt nicht getrübt, wohl aber durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Auch beim Vermischen mit Wasser wird es etwas trübe, in Folge eines geringen Gehaltes an einem eigenthümlichen ätherischen Oele.

## 7. Essigsäure.

Wasserleer = $C^4H^3O^3$ = $\overline{A}c$ = 51
oder $(C^2H^3, C^2O^2)O$, Methylcarboxylsäureanhydrid,

Hydrat = HO, $\overline{A}c$ oder $C^2H^4O^2$ (wenn C = 12 und O = 16)
oder HO, $(C^2H^3, C^2O^2)O$, Methylcarboxylsäurehydrat = 60.

Vorkommen der Essigsäure. § 156. Die Essigsäure, *Acidum aceticum*, hat ihren Namen vom Essig, dessen wesentlicher saurer Bestandtheil sie ist und aus welchem sie auch gewonnen wird. Zur Bereitung des Essigs werden weingeisthaltige Flüssigkeiten verwandt, deren Weingeist unter den dazu günstigen Verhältnissen Sauerstoff aus der Luft aufnehmend zu Wasser und Essigsäure sich oxydirt (vgl. S. 305), welche mit dem Wasser und den übrigen Gemengtheilen der geistigen Flüssigkeiten gemengt eben das bildet, was man Essig nennt, und wovon man je nach der Art der angewandten weingeisthaltigen Flüssigkeiten mehrere Arten, als Weinessig, Branntweinessig, Bieressig u. s. w. unterscheidet, in welchem aber der wesentliche Träger der Sauerheit ein und derselbe ist. Bei der trockenen Destillation des Holzes wird unter anderen Producten auch eine saure Flüssigkeit (Holzessig) gewonnen, deren saurer Gemengtheil hauptsächlich ebenfalls Essigsäure ist, aber gemengt mit vielen empyreumatischen und andern Erzeugnissen der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung von Essig. Für den pharmaceutischen Bedarf kann ein sehr vorzüglicher Essig nach folgendem sehr einfachen, von Dr. C. F. Hänle veröffentlichten (N. Repert. für Pharmacie von A. Buchner, Bd. 10, S. 557) Verfahren dargestellt werden: Man nehme hierzu 2 Fässchen von Eichen- oder Buchenholz, von etwa ½ Eimer Inhalt. Das erste enthält auf der vordern Seite, oberhalb in grader Richtung über dem Hahn,

1—1½ Zoll vom Rande entfernt, eine Oeffnung, die als Luftloch dient und so gebohrt ist, dass sie ½ Zoll Durchmesser hat. Beide Fässer werden in einem Keller, der des Winters warm gehalten werden kann, fest gelagert. Zuerst füllt man das erste mit einem recht guten Wein- oder Branntweinessig bis an das Luftloch, lässt es 14 Tage ruhig liegen, damit die Poren des Holzes recht davon durchdrungen werden, zieht dann 3 Quart davon ab, die man in das zweite oder Vorrathsfässchen bringt, und ersetzt diese 3 Quart mit eben soviel kochendem Wasser, dem man 12 Unzen fuselfreien Weingeist von 80% Tralles zugesetzt hat. Nach Verlauf von 14 Tagen bis 3 Wochen nimmt man wieder 3 Quart davon, welche man zu dem in dem zweiten Fasse befindlichen giesst, und ersetzt diese auf die eben angeführte Weise mit kochendem Wasser und Weingeist. Man fährt so fort, alle 14 Tage die Operation zu wiederholen. Die grössere Masse von Essig befördert die Umwandlung des Weingeistes, ohne dass es nöthig ist, auf eine höhere Temperatur Rücksicht zu nehmen, wie es die Essigfabrikanten nöthig haben.

Gewinnung von Essigsäure.

Behufs der Gewinnung reiner Essigsäure wird der Essig, am besten Branntweinessig oder rectificirter Holzessig, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdampft und die trockene Salzmasse in einem eisernen Kessel allmälig bis zum Schmelzen (290—300°) erhitzt und dabei so lange erhalten, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine nach dem Filtriren farblose Flüssigkeit liefert, d. h. bis alle fremdartigen Stoffe theils verflüchtigt, theils verkohlt sind.*) Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Filtration von den kohligen Theilen getrennt und darauf zur Krystallisation gebracht. Dieses Salz, im Wesentlichen $NaO, C^4H^3O^3 + 6HO = 136$, welches im Handel unter dem Namen **rohes essigsaures Natron** (*Natrum aceticum crudum*) oder auch **Rothsalz**, wegen seiner Anwendung in der Krappfärberei, vorkommt, wird in pharmaceutischen Laboratorien gewöhnlich zur Darstellung der Essigsäure benutzt, wovon man eine minder concentrirte und eine concentrirteste unterscheidet.

*) Wird roher Holzessig mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit darauf verdunstet und krystallisiren gelassen, so ist die Mutterlauge reich an Natronsalzen höherer Säuren, namentlich an propionsaurem Natron (Chem. Centralbl. 1869. S. 1005).

Concentrirter Essig.

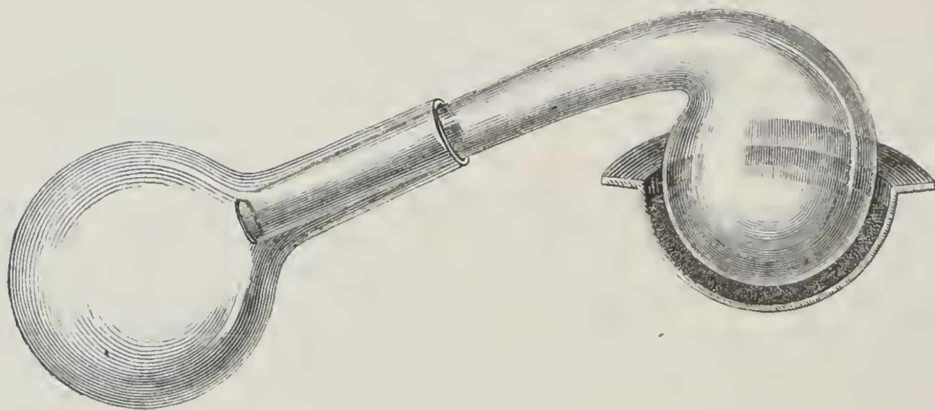
a. **Minder concentrirte Essigsäure oder concentrirter Essig** (*Acidum aceticum dilutum Ph. Germ., Acidum aceticum concentratum purum Ph. Austr.*). Man giesst in einen kurzhalsigen Destillirkolben von passender Grösse eine erkaltete Mischung aus 6 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, schüttet dann allmälig 15 Th. krystallisirtes essigsaures Natron hinzu, lutirt einen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine passende, verhältnissmässig möglichst grosse Vorlage einmündet, umgiebt den Kolben bis an den Hals mit Sand, und destillirt bei mässigem Feuer so lange, als sich noch Dämpfe in dem Helme condensiren, oder bis das Gewicht des entleerten Destillates sehr nahe 14 Th. beträgt. Es bedarf selten einer Rectification; nur wenn das angewandte essigsaure Natron kochsalzhaltig war, was allerdings häufig der Fall ist, wird das Destillat salzsäurehaltig sein. Es muss in solchem Falle über etwas essigsaures Natron rectificirt werden, nachdem man etwa vorhandene schwefelige Säure durch einen geringen Zusatz einer Auflösung von rothem chromsauren Kali beseitigt hat. Das reine Rectificat enthält zwischen 36 und 39% wasserleere Essigsäure und wird daher nachträglich mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, als erforderlich, um dessen spec. Gewicht auf 1,040 bei 15° C. zu bringen. Es enthält dann 30 Proc. Essigsäurehydrat, dessen Aeq. ist folglich 200.

Concentrirte Essigsäure.

b. **Concentrirteste Essigsäure** (*Acidum aceticum Ph. Germ., Acidum aceticum concentratissimum Ph. Austr., Acetum radicale s. glaciale*). Eine beliebige Menge krystallisirtes essigsaures Natron wird in einem tarirten eisernen Kessel über gelindem freien Feuer unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystallwasser vollständig entwichen, d. h. bis bei wiederholter Wägung des Kessels keine weitere Gewichtsabnahme währgenommen wird. 12 Th. krystallisirtes Salz liefern 7¼ Th. wasserleeres Salz. Das trockene Salz wird hierauf durch ein Sieb geschlagen, mit dem doppelten Gewichte gepulvertem zweifach-schwefelsauren Kali (vgl. Salpeters.) möglichst genau gemischt und die Mischung schnell in eine Re-

Eisessig. torte (Fig. 97) mit etwas weitem Halse eingetragen. Vorsichtshalber kann in die Retorte, vor Einfüllen der Mischung, etwas unvermischtes gepulvertes zweifach-schwefelsaures Kali gegeben werden, und zwar so, dass dieses bei richtiger Stellung der Retorte gerade zum untersten zu liegen kommt. Die Retorte, welche bis nahe an die Biegung des Halses von der Mischung angefüllt sein kann, wird in eine Sandkapelle gesetzt, vollständig mit Sand überdeckt und deren Hals bis in die Wölbung einer passenden Vorlage gesenkt. Ein weiteres Lutiren ist nicht erforderlich. Die Destillation geht bei gelindem Feuer leicht von statten. Sobald

Fig. 97.



gegen das Ende der Destillation bei etwas verstärktem Feuer die Tropfen sich nur langsam folgen, ist es gut, bevor man das Feuer noch mehr verstärkt, den Inhalt der Vorlage in eine tarirte etwas erwärmte Flasche auszugiessen, damit das Destillat durch das noch weiter Ueberdestillirende, welches leicht brenzlich sein kann, nicht verunreinigt werde. Aus dem Gewichte des Destillats lässt sich übrigens leicht ersehen, ob die Operation noch weiter fortzusetzen oder nicht. 12 Th. krystallisirtes oder 7¼ Th. entwässertes Salz liefern etwas über 5 Th. Destillat. Dieses letztere ist gewöhnlich etwas salzsäurehaltig und ausserdem auch durch den Antheil der Mischung verunreinigt, welcher in dem Halse der Retorte hängen geblieben war und durch das Ueberdestillirende herabgespült wurde. Behufs der Reinigung prüft man das Destillat zunächst auf schwefelige Säure, beseitigt diese, falls sie vorhanden sein sollte, mittelst eines geringen Zusatzes gepulverten rothen chromsauren Kalis, löst dann $^1/_{16}$ vom Gewichte des Destillats wasserleeres essigsaures Natron darin auf und rectificirt es aus einer tubulirten Retorte. — Das also gewonnene reine Essigsäurehydrat wird von 12 Th. krystallisirten Salzes sehr nahe 5 Th. betragen. Der Rückstand in der Retorte, ein Gemenge aus schwefelsaurem Kali und Natron, kann in pharmaceutischen Laboratorien nicht wohl mit Nutzen verwerthet werden. Man sucht ihn daher durch behutsames Spülen mit Wasser aus der Retorte zu entfernen, was, wenn nicht unnöthiger Weise zu stark erhitzt worden, mit keiner besonderen Schwierigkeit verbunden ist. — Das Essigsäurehydrat kann in Essigsäureanhydrid (wasserleere Essigsäure) übergeführt werden (vgl. S. 308). Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit von gleichem Geruch wie Essigsäurehydrat, einem spec. Gew. = 1,0793 bei + 15° C. (Wasser von + 4° als Einheit genommen), siedet bei nahehin + 138° C., sinkt in Wasser zu Boden und löst sich darin nur allmälig auf, sich in Hydrat umwandelnd.

Eigenschaften der Essigsäure. § 157. Beide, der concentrirte Essig und die concentrirteste Essigsäure, sind wasserklare farblose Flüssigkeiten von mehr oder weniger starkem sauren Geruche und Geschmack. Die concentrirteste Essigsäure oder das Essigsäurehydrat, in 100 Th. 84—85 Th. Essigsäure enthaltend, erstarrt bei einer dem Frostpunkte nahen Temperatur zu einer grossblättrigen krystallinischen Masse, daher der ältere Name Eisessig, *Acetum glaciale*. Sie besitzt im reinsten Zustande bei + 20° C. ein spec. Gew. = 1,0514 (Landolt), geringe Temperaturunterschiede veranlassen bedeutende Schwankungen (Mohr); sie siedet bei + 117—119°, entzündliche Dämpfe liefernd, ist mit ätherischen Oelen mischbar,

löst auch Campher in grosser Menge auf. Für die medicinische Anwendung kommt es übrigens auf eine absolute äusserste Concentration wenig an, es reicht zu diesem Zwecke eine Concentration vollkommen aus, bei welcher die Säure mit ätherischen Oelen, z. B. Nelkenöl, noch mischbar ist, und dies ist der Fall, wenn der Wassergehalt 18—19 % nicht übersteigt. — Der concentrirte Essig besitzt ein spec. Gewicht = 1,040 bei + 15° C., enthält $74\frac{1}{3}$ % Wasser und ist in Folge dieses grossen Wassergehaltes mit ätherischen Oelen nicht mischbar. Dessen Aeq. = 200.

Erkennung.

Die Essigsäure und der concentrirte Essig können rücksichtlich ihrer Identität, ausser durch den Geruch, auf chemischem Wege auch daran erkannt werden, dass sie nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali beim Zusatze von Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung eine tiefrothe Mischung liefern, auch beim Vermischen und Erhitzen mit gleichviel von einem Gemische aus alkoholisirtem Weingeiste und concentrirter Schwefelsäure den lieblichen Geruch nach Essigäther entwickeln. Das Vorhandensein der erforderlichen Stärke kann aber bei der concentrirteren Essigsäure nicht wie bei den Mineralsäuren aus dem specif. Gewichte allein erkannt werden, weil die Essigsäure die anomale Erscheinung darbietet, dass bis zu einem gewissen Punkte ein Zusatz von Wasser das specifische Gewicht erhöht, jenseits desselben aber wieder vermindert. So besitzt eine Mischung aus 1 Aeq. Essigsäurehydrat = 60, dessen spec. Gew. bei + 20° C. = 1,0514 ist, mit 1 Aeq. Wasser = 9 bei derselben Temperatur ein spec. Gew. = 1,0684, mit 2 Aeq. Wasser = 18 ein specif. Gew. = 1,0706; ein grösserer Wassergehalt bewirkt aber dann keine grössere Verdichtung, sondern umgekehrt, denn eine Mischung aus 1 Aeq. Hydrat und 3 Aeq. Wasser zeigt ein spec. Gewicht = 1,0686, und eine Mischung aus 1 Aeq. des Hydrats und 9 Aeq. Wasser hat wiederum dasselbe spec. Gewicht wie das reine Hydrat. Bei weiterem Wasserzusatze nimmt das spec. Gewicht fortdauernd ab. Für pharmaceutische Zwecke ist die oben erwähnte Prüfung mit Nelkenöl ausreichend. Beim concentrirten Essig dagegen kann das Vorhandensein der gesetzmässigen Stärke allerdings durch das spec. Gewicht erkannt werden, aber immer unter Einhaltung der festgesetzten Temperatur, noch sicherer aber mittelst der offic. Lösung von kohlensaurem Kali, deren Aeq. (= 207) das des conc. Essigs nur wenig übertrifft. Somit müssen gleiche Gewichtstheile beider Flüssigkeiten eine noch schwach sauer reagirende Mischung liefern.

Ermittelung des Säuregehalts.

Behufs der Ermittelung des Gehaltes des rohen Essigs an Essigsäure kann wegen anderweitiger Gemengtheile das spec. Gewicht gar nicht benutzt werden, sondern man muss zu solchem Behufe zunächst die alkalineutralisirende Wirksamkeit feststellen. Der Gehalt des zu arzneilichen Zwecken bestimmten Essigs soll nach Ph. Grm. (1872) so viel betragen, dass 20 Th. (20 Grm.) davon hinreichen mit 1 Th. (1 Grm.) wasserleerem kohlensaurem Natron (entsprechend $2\frac{2}{3}$ Th. unverwittertem krystallisirtem Salze) einen eutrale Flüssigkeit zu liefern, was einem Gehalte von $5\frac{2}{3}$ % Essigsäurehydrat entspricht, denn ($NaOCO^2$ = 53) : (HO, $C^4H^3O^3$ = 60) = 1 : 1,132; folglich 1,132 × 5 = 5,66 — Zur Ausführung der Probe giebt man in ein kleines Becherglas 1 Grm. von dem wasserleeren kohlensauren Natron, übergiesst mit doppelt soviel Wasser, erwärmt, fügt dann von einer abgewogenen Menge des fraglichen Essigs unter Umrühren mit einem Glasstabe solange hinzu, bis blaues Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Glasstabe eine beginnende röthlichviolette Färbung wahrnehmen lässt, und bestimmt dann die verbrauchte Menge. Der Aufwand einer grösseren Menge von dem Essige, als oben angegeben, zur Erreichung des bezeichneten Resultats würde somit auf einen geringern Säuregehalt hinweisen, und umgekehrt (vgl. ferner: Erkennung und Prüfung der in der deutschen Reichspharmakopöe aufgen. chem. Präparate. 1873. S. 1. u. ff.).

Prüfung auf Reinheit.

Der concentrirte und der Eisessig könnten in Folge ihrer Bereitungsweise durch Empyreuma, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und endlich durch Metall verunreinigt sein, letzteres nämlich, wenn zur Darstellung nicht essigsaures Natron, sondern essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) benutzt worden.

Das Empyreuma tritt besonders nach der Neutralisation mit einem Alkali deutlich hervor, und kann auch leicht mittelst einer verdünnten Lösung (1 : 1000) von übermangansaurem Kali erkannt werden, welche in empyreumafreien conc. Essig getröpfelt diesen dauernd roth färbt, nicht aber bei Anwesenheit von Empyreuma (die Abwesenheit von schwefeliger Säure, welche in gleicher Weise wirkt, vorausgesetzt).

Die Schwefelsäure wird mittelst einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum, die Salzsäure mittelst einer ähnlichen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erkannt.

Salpetersäure kann gegenwärtig sein, wenn salpetersäurehaltige Schwefelsäure oder salpeterhaltiges zweifach-schwefelsaures Kali benutzt und das Product nicht über essigsaures Natron rectificirt worden ist. Behufs der Prüfung giesst man etwas von der Essigsäure in ein Reagensglas, fügt soviel Indiglösung hinzu, als gerade erforderlich, um der Säure einen Stich in das Bläuliche zu ertheilen, und erwärmt — bei Anwesenheit von Salpetersäure verschwindet die Farbe.

Schwefelige Säure wird mittelst chromsauren Kalis ermittelt. Man giesst zu diesem Behufe etwas von der Säure in ein Reagensglas (concentrirteste Säure wird zunächst mit gleichviel Wasser verdünnt, ebenso bei oben erwähnter Prüfung mit übermangansaurem Kali) und fügt dann einen Tropfen von einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali hinzu — bei Abwesenheit von schwefeliger Säure bleibt die Mischung gelb — gegenfalls färbt sie sich grün.

Metalle werden mittelst Schwefelwasserstoffwassers erkannt. Zu diesem Zwecke werden 15—30 Grm. von der Säure in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Glase mit dem doppelten Volum gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend eine Trübung eintreten — eine farbige Trübung würde auf Metalle (Blei, Kupfer), eine weisse auf schwefelige Säure, möglicherweise aber auch auf Zink hinweisen.

---

Der gemeine Essig (*Acetum, Acetum crudum*) kann in ähnlicher Weise geprüft werden, doch darf man dabei nicht ausser Acht lassen, dass dieser in Folge seiner Gewinnungsweise immer kleine Spuren von schwefelsauren und salzsauren Salzen (Chloralkalimetalle) enthält, daher durch Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd stets schwach getrübt wird. Bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Salzsäure werden aber die Reactionen weit bedeutender ausfallen. Behufs eingehenderer Prüfung nach diesen beiden Richtungen hin, und ebenso auf freie Salpetersäure u. s. w., s. a. a. O. S. 1 u. ff., ferner: Ueber Prüfung des Holzessigs (*Acetum pyrolignosum*) a. a. O. S. 10 u. ff. Die Prüfungen mit übermangansaurem und chromsaurem Kali fallen selbstverständlich weg.

---

Essigsäuresalze.

§ 158. Mit den basischen Oxyden verbindet sich die Essigsäure zu Essigsäuresalzen (*Sales acetici, Acetates*), worin, wenn sie normal sind, in der Säure dreimal soviel Sauerstoff als in der Basis enthalten ist. Doch geht die Essigsäure auch saure und basische Verbindungen ein. Die normalen Essigsäuresalze sind in Wasser und mehrentheils auch in Weingeist löslich; das Silberoxyd- und das Quecksilberoxydulsalz sind ausnahmsweise wenig löslich, daher auch in nicht allzu verdünnten Lösungen von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen durch Auflösungen von Essigsäuresalzen krystallinische Niederschläge von essigsaurem Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz veranlasst werden, welche zwar beim Erwärmen verschwinden, beim Erkalten der Mischung aber wieder erscheinen, ohne dass gleichzeitig Abscheidung von metallischem Silber oder Quecksilber eintritt, wie es bei den Ameisensäuresalzen unter gleichen Verhältnissen der Fall ist. Ausserdem können aber die Essigsäuresalze speciell noch an dem Verhalten gegen

conc. Schwefelsäure allein oder gegen eine Mischung dieser letztern mit gleichviel höchst recticifirtem Weingeist, und gegen eine Auflösung von Eisenoxyd oder Eisenchlorid erkannt werden.

Conc. Schwefelsänre auf ein Essigsäuresalz gegossen macht die Essigsäure frei, welche nun leicht am Geruche, besonders beim Erwärmen, erkannt werden kann. Eine Schwärzung des Gemisches findet nicht statt. Hatte man die Schwefelsäure vorher mit gleichviel Weingeist vermischt, so kommt, wenn dieses Gemisch mit dem Essigsäuresalz erwärmt wird, der unverkennbare Geruch nach Essigäther zum Vorschein.

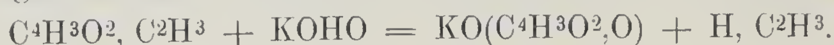
Eine Auflösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd zur Lösung eines Essigsäuresalzes zugesetzt, färbt dieselbe blutroth. Ein geringer Ueberschuss von einer freien Mineralsäure macht die rothe Farbe verschwinden (Unterschied von den Rhodanmetallen).

Der trockenen Destillation unterworfen, werden die Essigsäuresalze mit fixer Basis zerstört. Die Base bleibt, je nach der Art, theils kohlensauer, theils säurefrei oder auch reducirt mit Kohle gemengt zurück. In den flüchtigen Destillationsproducten findet sich bei einigen ein Theil der Essigsäure unverändert vor (essigsaures Kupferoxyd), bei andern, besonders den essigsauren alkalischen Erden, dem essigsauren Bleioxyd, eine reichliche Menge einer eigenthümlichen neutralen geistigen Flüssigkeit, Brenzessiggeist oder auch Aceton genannt, und die Base bleibt kohlensauer zurück (vgl. S. 308).

§ 159. Das Aceton oder der Brenzessiggeist (*Spiritus pyroaceticus*) ist unter dem Namen Hasting's Naphtha als ein specifisches Heilmittel gegen Luftröhrenschwindsucht empfohlen werden, wird daher auch zuweilen in Apotheken verlangt. Die Bereitung geschieht am zweckmässigsten mittelst essigsauren Baryts. Man neutralisirt zu diesem Zwecke eine beliebige Menge concentrirten Essigs mit kohlensaurem Baryt (welcher wieder gewonnen wird und stets wieder zu gleicher Operation verwandt werden kann) und lässt die Lösung unter stetem Umrühren bis zur Trockene verdunsten. Fünf Pfund concentrirter Essig werden zur Neutralisation etwas über $2^1/_2$ Pfund kohlensauren Baryt bedürfen und sehr nahe 3 Pfd. trockenen essigsauren Baryt liefern. Man füllt das Pulver in einen Kolben mit flachem Boden, welchen man in einer Sandkapelle bis zum Halse ganz mit Sand überschüttet, und mit einem Mitscherlich'schen Kühlapparat und einer Vorlage verbindet. Man giebt Feuer unter die Kapelle und steigert es allmälig bis zum Glühen des Kapellenbodens, währenddem fortdauernd eiskaltes Wasser durch den Kühlapparat hindurchfliesst. Sobald die Operation vollendet ist, lässt man erkalten, giesst dann den Inhalt der Vorlage, etwas weniger als den zehnten Theil vom angewandten concentrirten Essig betragend, in einen kleinen Kolben über, worin frisch ausgeglühete Kohle in linsengrossen Stückchen enthalten, und rectificirt aus dem Wasserbade. Das Rectificat besitzt, wenn richtig verfahren, ein spec. Gew. = 0,820 bei $17^1/_2{}^0$ C. Durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium kann es noch vollständiger entwässert werden, und besitzt dann ein spec. Gew. = 0,793 bei $17^1/_2{}^0$ C., = 0,80 bei + $12^0$, = 0,814 bei $0^0$. Gewinnung von Aceton.

Das reine, von allen empyreumatischen Oelen freie Aceton ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem geistigen Geruche und brennendem Geschmacke, siedet bei $56^0$ C., ist mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit einer conc. Lösung von Chlorcalcium (abweichend vom Wein- und Holzgeiste, welcher letztere im Handel nicht selten für Aceton abgegeben wird), giebt mit Iod und Kalilauge kein Iodoform*) (weiterer Unterschied vom Weingeist, Essigäther u. dgl.). — Die Elementarzusammensetzung des Acetons entspricht der empirischen Formel $C^6H^6O^2$. In seinen chemischen Verhältnissen zeigt es viel Uebereinstimmmendes mit Acetaldehyd, giebt gleich diesem mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen, woraus es durch Destillation mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Kali wieder abgeschieden werden kann, wird beim Zutritt der Luft durch Alkalien gebräunt und giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche dem Aldehyd-Ammoniak ähnlich Silbersalze reducirt. Mit wässeriger Blausäure und Salzsäure gemischt und verdunstet, liefert es als Rückstand Chlorammonium und eine der Milchsäure,

welche unter ähnlichen Verhältnissen aus Acetaldehyd entsteht, sehr ähnliche Säure, Acetonsäure = $HO, C^8H^7O^5$ genannt. Es lässt sich daher das Aceton, wenn Aldehyd Acetoxylhydrür = $C^4H^3O^2,H$ ist, als Acetoxylmethylür = $C^4H^3O^2, C^2H^3$ auffassen, womit auch die directe Erzeugung von Aceton durch Einwirkung von Acetoxylchlorür auf Zinkmethyl (A. Freund) übereinstimmt (vgl. S. 308), und ebenso auch das Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat, wobei die ursprüngliche Säure regenerirt und Methylwasserstoff abgeschieden wird, nämlich:



$$C^4H^3O^2, C^2H^3 + KOHO = KO(C^4H^3O^2,O) + H, C^2H^3.$$

*) Behufs Ausführung solcher Prüfung verdünnt man etwas von dem Präparate mit wenigem Wasser, giebt einige Tropfen von einer gesättigten Lösung von Iod in Iodkaliumlösung hinzu, tröpfelt darauf verdünnte Aetzkalilösung ein, bis die braune Iodfarbe fast verschwunden, senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser und lässt dann die Mischung ruhig erkalten — bei Anwesenheit von Weingeist sammelt sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein blassgelber, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender Niederschlag am Boden, welche unter dem Mikroskop betrachtet als sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sterne erscheinen.

---

Acetone im Allgemeinen.

Obige Verhältnisse finden auch bei den übrigen Acetonen oder Ketonen überhaupt statt und charakterisiren in Verbindung mit den nachfolgenden diese Gruppe von organischen Verbindungen im Allgemeinen. Behufs deren specieller Benennung wird, wie bei der Bildung des Namen Aceton, die Stammsylbe des Säurenamens mit der Endsylbe *on* verbunden, so Butyron, Valeron, Benzon (§ 163) u. s. w. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig (Aceton, Butyron, Valeron), theils fest (Caprylon, Benzon); alle sind farblos, brennbar, neutral, unzersetzt verflüchtigbar. Der Siedpunkt liegt um so höher, je höher sie in der Reihe stehen, und zwar beträgt bei den Ketonen der Säuren der Ameisensäurereihe die Siedpunktdifferenz für je zwei der einander am nächsten stehenden 44⁰ C. So ist der Siedpunkt des Acetons oder Acetoxylmethylürs = 56⁰, des Propionons ($C^{10}H^{10}O^2$ oder $C^6H^5O^2, C^4H^5$ d. h. Propoxyläthylür) = 56 + 44 = 100⁰, des Butyrons ($C^{14}H^{14}O^2$ oder $C^8H^7O^2, C^6H^7$ d. h. Butoxylpropylür) = 100 + 44 = 144⁰ u. s. w. Sie sind alle leichter als Wasser, die höheren damit nicht mischbar, in Weingeist und Aether löslich.

---

Betreffend das Verhalten der essigsauren Alkalien beim Erhitzen mit arseniger Säure s. S. 308.

---

Die S. 315 erwähnte Trichloressigsäure (*Acidum trichloraceticum* = $HO, C^4Cl^3O^3$) hat in neuerer Zeit arzneiliche Anwendung gefunden, sowohl äusserlich als Aetzmittel, als auch innerlich als *anaestheticum*. Sie wird zu solchem Behufe am zweckmässigsten durch Oxydation von Chloralhydrat, welches gegenwärtig zu anderweitigen Zwecken in sehr grossem Maassstabe dargestellt wird, bereitet und zwar unter Anwendung von rother rauchender Salpetersäure nach dem Verfahren von A. Clermont (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharmac. Bd. 161, S. 128, ferner Wiggers' Jahresber. f. 1872, S. 344). Das vollkommen entwässerte Präparat bildet farblose rhomboëdrische Krystalle, welche jedoch äusserst hygroskopisch sind, daher an der Luft schnell zerfliessen zu einer Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruche und stark saurem Geschmacke. Wird diese mit einer wässerigen Alkalilösung versetzt und erwärmt, so wird der Geruch nach Chloroform sehr bald wahrnehmbar, indem die Trichloressigsäure in dieses und Kohlensäure sich umsetzt. Die mit etwas reiner Salpetersäure versetzte wässerige Lösung wird durch Höllensteinlösung gar nicht oder doch nur unbedeutend getrübt.

## 8. Buttersäure.

Wasserleer: $C^8H^7O^3$ oder $C^8H^7O^2,O$ (Butoxylsäure) oder $(C^6H^7, C^2O^2)O$ (Propyl-Carboxylsäure) = Bu 79.

Hydrat: HO, $\overline{Bu}$ oder $C^4H^8O^2$ = 88.

§ 160. Die Buttersäure, *Acidum butyricum*, wurde zunächst als Entmischungsproduct des Butterfettess (Butyrin) sowohl bei der Verseifung, als auch bei andern Zersetzungsvorgängen innerhalb (daher ihr Auftreten in manchen thierischen Absonderungen) und ausserhalb des Organismus, so beim Ranzigwerden der Butter, wahrgenommen, daher auch der Name. Sie ist das Oxydationsproduct des Butteralkohols ($C^8H^{10}O^2$), welcher in dem bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelassen als Nebenproduct gewonnenen Fuselöle, besonders in dem zwischen 108° und 118° C. siedenden Antheile desselben, enthalten ist, und verhält sich zu diesem wie Essigsäure zum Weinalkohol. In reichlicher Menge wird sie besonders bei der Zersetzung des milchsauren Kalkes (vgl. S. 330) in Berührung mit faulendem Käse erzeugt. Fertig gebildet findet sie sich besonders in reichlicher Menge in den Schoten von *Ceratonia Siliqua*, dem sogenannten Johannisbrote, daher sie auch mit grossem Vortheile daraus dargestellt werden kann, und zwar verfährt man dabei am zweckmässigsten nach folgender von Marsson angegebenen Methode. Vorkommen

8 Pfund Johannisbrot werden zerstossen oder zerschnitten, mittelst eines Siebes von den Samen befreiet, darauf mit 20 Pfd. Wasser übergossen, 1½ Pfd. geschlemmte Kreide zugesetzt und das Gemenge etwa 3 Wochen an einem zwischen 30 und 40° C. warmen Orte hingestellt. Die ganze Masse wird hierauf mit Wasser verdünnt, aufgekocht, 1½ Pfd. mit gleichviel Wasser verdünnte engl. Schwefelsäure zugesetzt und nun aus der Blase destillirt, so lange das Destillat noch merklich sauer reagirt. Zu dem Destillate wird von einer abgewogenen Menge kryst. kohlensauren Natrons so viel zugefügt, als zur Neutralisation erforderlich, das Gewicht dann notirt und die neutrale Flüssigkeit durch Eindampfen so weit concentrirt, dass der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr so viel beträgt, als krystallisirtes kohlensaures Natron verbraucht worden, oder etwas darüber. Man giesst die conc. Lösung des buttersauren Natrons in eine geräumige Flasche und fügt allmälig auf 3 Th. verbrauchten krystallisirten kohlensauren Natrons 2 Th. engl. Schwefelsäure hinzu, welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt hat. Die Buttersäure wird abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der salzigen Flüssigkeit. Sie wird mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters abgenommen und aus einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Anfangs destillirt wasserhaltiges Buttersäurehydrat nebst etwas Propionsäure (Siedpunkt 140° C.) über, bis der Siedpunkt auf nahehin 160° gestiegen ist, wo reines Buttersäurehydrat übergeht. Schliesslich steigert sich aber der Siedpunkt in Folge der sich im Destillationsrückstande anhäufenden Capronsäure (Siedpunkt = 200° C.), wovon die rohe Buttersäure stets geringe Menge enthält (vgl. H. C. Sticht in Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 17. S. 70 *)). — Die Ausbeute wird gegen 14—16 Unzen betragen, kann aber leicht verdoppelt werden, wenn zu dem Gemenge aus zerkleinertem Johannisbrote und Wasser noch 1 Pfd. oder etwas darüber Stärkezucker zugefügt, die doppelte Menge Kreide genommen, im Uebrigen aber ganz in derselben Weise verfahren wird. Bei der nachherigen Destillation ist die Schwefelsäure natürlicherweise ebenfalls zu verdoppeln. Das Ferment in dem Johannisbrot ist nämlich in viel grösserer Menge vorhanden, als zur Verwandlung des Zuckers des letztern in Buttersäure erforderlich, und es kann daher ausserdem Zucker zugefügt werden. und Gewinnung der Buttersäure.

*) Nöthigenfalls kann die Capronsäure auf die Weise beseitigt werden, dass man etwa den zehnten Theil der Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit dann

der übrigen Säure zugiebt und das Gemisch rectificirt. Die Capronsäure bleibt als capronsaures Natron zurück und kann durch Vermischen des letztern mit einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure als ölige Flüssigkeit abgeschieden und durch Schütteln mit Wasser von der beigemischten Buttersäure befreiet werden.

Eigenschaften.

Das reine Buttersäurehydrat ist ein farbloses, wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem sauren Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter und ätzendem sauren Geschmacke, besitzt ein spec. Gewicht = 0,964 bei $15^0$ C., siedet bei nahehin $160^0$ C., brennt mit hellleuchtender Flamme, ist mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren, Salze, am vollständigsten durch Chlorcalcium als eine ölige Schicht abgeschieden.

---

Buttersäuresalze.

Im Buttersäurehydrat kann das Hydratwasser durch basische Oxyde vertreten und so neutrale Buttersäuresalze, *Sales butyrici*, gewonnen werden. Diese sind, wenn die Base ein Alkali im weitern Sinne ist, in Wasser reichlich löslich, nicht aber wenn die Base ein Schwermetalloxyd ist, daher veranlassen auch Lösungen von buttersauren Alkalien in Lösungen von Schwermetalloxydsalzen Niederschläge. So entsteht in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein weissgelblicher krystallinischer Niederschlag von buttersaurem Silberoxyd, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und beim Erhitzen 55,38% metallisches Silber hinterlässt (propionsaures Silberoxyd = AgO, $C^6H^5O^3$ hinterlässt 59⅔ %); in Quecksilberoxydullösung entsteht ein Niederschlag, der, ähnlich dem essigsauren Quecksilberoxydul, aus glänzenden Schüppchen besteht. Der blaugrüne Niederschlag von buttersaurem Kupferoxyd ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in achtseitigen, bläulich-grünen Prismen. Der buttersaure Kalk zeigt das vielen Kalksalzen eigenthümliche Verhalten, dass es in kaltem Wasser reichlich, in heissem aber kaum löslich ist. — Sämmtliche Buttersäuresalze sind übrigens leicht daran erkenntlich, dass sie mit Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, übergossen, den charakteristischen Geruch nach Buttersäure entwickeln. Nimmt man, anstatt wässeriger, mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so kommt der charakteristische Geruch nach Butteräther (buttersaures Aethyloxyd) zum Vorscheine.

## 9. Baldriansäure.

Wasserleer: $C^{10}H^9O^3 = C^{10}H^9O^2,O$ (Valoxylsäure)
oder $(C^8H^9,C^2O^2)O$ (Butyl-Carboxylsäure) = Va = 93).

Monohydrat: $HO,C^{10}H^9O^3 = HO,\bar{Va}$ oder $C^5H^{10}O^2 = 102$.

Trihydrat: $3HO,C^{10}H^9O^3 = 3HO,\bar{Va} = 120$.

Vorkommen und

§ 161. Die Baldrian- oder Valeriansäure (*Acidum valerianicum*) hat von ihrem Vorkommen in der Baldrianwurzel (a. natürliche Baldriansäure) den Namen; sie findet sich ausserdem noch in manchen anderen vegetabilischen Körpern vor, so in der Angelicawurzel, in den Beeren und der Rinde des Schneeballbaums (*Viburnum Opulus*), ferner unter den sauren Verseifungsproducten des Thranes von *Delphinus globiceps* und in manchen thierischen Excreten. Sie entsteht bei der Fäulniss des Kaseins, daher ihr Vorkommen in altem Käse, ferner bei der Destillation albuminöser Stoffe überhaupt mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, endlich bei der Oxydation des Amylalkohols (vgl. S. 266), zu welchem sie in derselben Beziehung

steht, wie die Essigsäure zum Weinalkohol (b. künstliche Baldriansäure). Sie ist in neuerer Zeit in Verbindung mit Zink- und Wismuthoxyd, mit Magnesia, Chinin u. s. w. als Arzneimittel, und ebenso auch in Verbindung mit Aethyl- und Amyloxyl als Parfüm in Anwendung gekommen und wird zu diesem Zwecke in pharmaceutischen Laboratorien bereitet. Als Material dazu dient vorzugsweise die auf künstlichem Wege durch Oxydation von Amylalkohol erzeugte Säure.

a. Natürliche Baldriansäure. Diese wird gleichzeitig mit dem ebenfalls offic. ätherischen Baldrianöl gewonnen. Zu diesem Zwecke werden 20 Pfd. (10000 Grm.) oder mehr zerschnittene Baldrianwurzel, mit allem beim Zerschneiden der Wurzel abfallenden gröblichen Pulver, in einer Destillirblase mit seitlichem Tubus, mit der 6fachen Menge Wasser übergossen, dazu 50 Grm. offic. Phosphorsäure eingerührt, und hiervon nach etwa 6stündiger Digestion in gewöhnlicher Weise und unter Benutzung einer sogenannten florentiner Flasche nahehin der vierte Theil abdestillirt. Man giesst hierauf von Neuem durch den Tubus 30 Pfd. Wasser in die Blase ein und wiederholt die Operation noch einmal. Man sondert nun das in der Flasche aufschwimmende ätherische Oel mittelst eines baumwollenen Dochts in bekannter Weise von der wässerigen Flüssigkeit ab, vereinigt diese in einem Gefässe von passender Grösse, rührt 20 Grm. gebrannte Magnesia, welche vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt worden, ein und lässt das Ganze, unter allmäligem Nachgiessen der umgerührten trüben Flüssigkeit, im Dampfbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunsten. Man giebt diesen Syrup in eine tubulirte Retorte, wobei schliesslich die Schaale mit etwas Wasser nachgespült wird, fügt 50 Grm. offic. conc. Schwefelsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt wird, hinzu und destillirt aus dem Sandbade bis nahe zur Trockne. Die auf dem Destillate schwimmende dreifach-gewässerte Baldriansäure wird in zweckmässiger Weise von der wässerigen Schicht getrennt.

künstliche Darstellung der Baldriansäure.

b. Künstliche Baldriansäure. Man benutzt hierzu denjenigen Theil des Kartoffelfuselöls, welcher bei der Rectification zwischen 130 und 135° C. überdestillirt und im Wesentlichen aus Amylalkohol (Amyloxydhydrat) besteht, und verfährt forgendermaassen: 6 Pfd. englische Schwefelsäure werden allmälig und unter jedesmaligem Umschütteln oder Umrühren in 4 Pfd. gereinigtes Fuselöl eingetragen, wobei man, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, das Mischungsgefäss mit kaltem Wasser umgiebt, und die fertige Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt, damit die Verwandlung des Amylalkohols in mit Wasser mischbares saures schwefelsaures Amyloxyd sich vollende. Anderseits werden 9 Pfd. rothes chromsaures Kali zu einem groben Pulver zerstossen und in einem geräumigen irdenen Topfe mit der zehnfachen Menge heissen Wassers übergossen und durch Umrühren mit einem hölzernen Stocke die Lösung befördert. Hierauf wird zu der erstern Mischung, nachdem sie, wie bereits erwähnt, durch 24 Stunden sich selbst überlassen gewesen, so dass beim Vermischen einer kleinen Probe mit Wasser kein Oel sich mehr abscheidet, noch ein erkaltetes Gemenge aus abermals 6 Pfd. englischer Schwefelsäure und ebensoviel Wasser zugesetzt und dieses Gemisch nun in einem dünnen Strahle unter stetem Umrühren in die Lösung des chromsauren Kalis eingetragen. Vorsorglich stellt man den Topf innerhalb eines geräumigen hölzernen Gefässes, um durch Umgeben mit kaltem Wasser eine etwaige zu starke Erhitzung abzuwehren. Das Rühren aber wird so lange fortgesetzt, bis die gelbe Farbe des Gemisches vollständig verschwunden und in eine grüne übergegangen ist. Sobald dieses erreicht, giesst man das Ganze in eine geräumige kupferne Destillirblase, fügt noch 40—50 Pfund Wasser zu, setzt den Helm auf, lutirt die Fugen und destillirt so lange ab, als das Destillat noch erheblich sauer reagirt, während man nöthigenfalls zeitweise Wasser in die Blase nachgiesst.

Zu diesem sauren Destillat fügt man nun, ohne vorher das aufschwimmende Oel davon zu trennen, so lange von einer abgewogenen Menge einer conc. wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron zu, bis es schwach alkalisch reagirt, und notirt, wie viel von kohlensaurem Natron zu diesem Zwecke erforderlich gewesen. Man trennt hierauf zunächst mittelst eines Hebers, dessen einen Schenkel man in die wässerige Lösung bis auf den Grund einsenkt, und darauf mittelst eines Scheidetrichters die ölige Flüssigkeit von der wässerigen und lässt diese so weit ver-

Gewinnung von Baldriansäure.

dampfen, bis der Rückstand dem Gewichte nach ungefähr dem anderthalbfachen Gewichte des aufgewandten krystallisirten kohlensauren Natrons entspricht. Man giesst die Flüssigkeit in eine geräumige weitmündige Flasche und fügt behutsam und allmälig $\frac{2}{3}$ vom Gewichte des verbrauchten kohlensauren Natrons englische Schwefelsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, hinzu. Die hierdurch abgeschiedene Baldriansäure sammelt sich oberhalb der Salzlösung. Sie wird mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden und aus einer tubulirten Retorte im Sandbade rectificirt. Anfangs destillirt bei einer 130$^0$ wenig übersteigenden Temperatur Wasser und Baldriansäure über, welche sich in der gut abgekühlten Vorlage in zwei Schichten scheiden. Allmälig steigt aber der Siedpunkt, bis endlich bei 170$^0$ oder wenig darüber reine einfach-gewässerte Baldriansäure ($HO,\bar{V}a$) übergeht.

Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich, unter Zugrundlegung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente, durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\overbrace{3(C^{10}H^{12}O^2)}^{264,4} + \overbrace{4(KO2CrO^3)}^{588} + \overbrace{16HOSO^3}^{800} + Aq. =$$
$$3(C^{10}H^9O^3) + 4(KOCr^2O^34SO^3) + Aq.$$

Der Amylalkohol wird aber allerdings zunächst in saures schwefelsaures Amyloxyd übergeführt, nämlich: $3C^{10}H^{12}O^2 + 9HOSO^3 = 3(HO,C^{10}H^{11}O2SO^3) + 3(3HO,SO^3)$, und dieses, welches mit Wasser mischbar ist, unterliegt nun der oxydirenden Einwirkung der durch die Schwefelsäure frei gemachten Chromsäure, welche zu Chromoxyd reducirt wird. Brächte man das Gemisch aus Amylalkohol und Schwefelsäure ohne vorgängige Digestion unmittelbar in die Lösung des chromsauren Kalis ein, so würde ein grosser Theil des Amylalkohols unverändert sich abscheiden und der Oxydation entgehen.

Baldrianaldehyd.

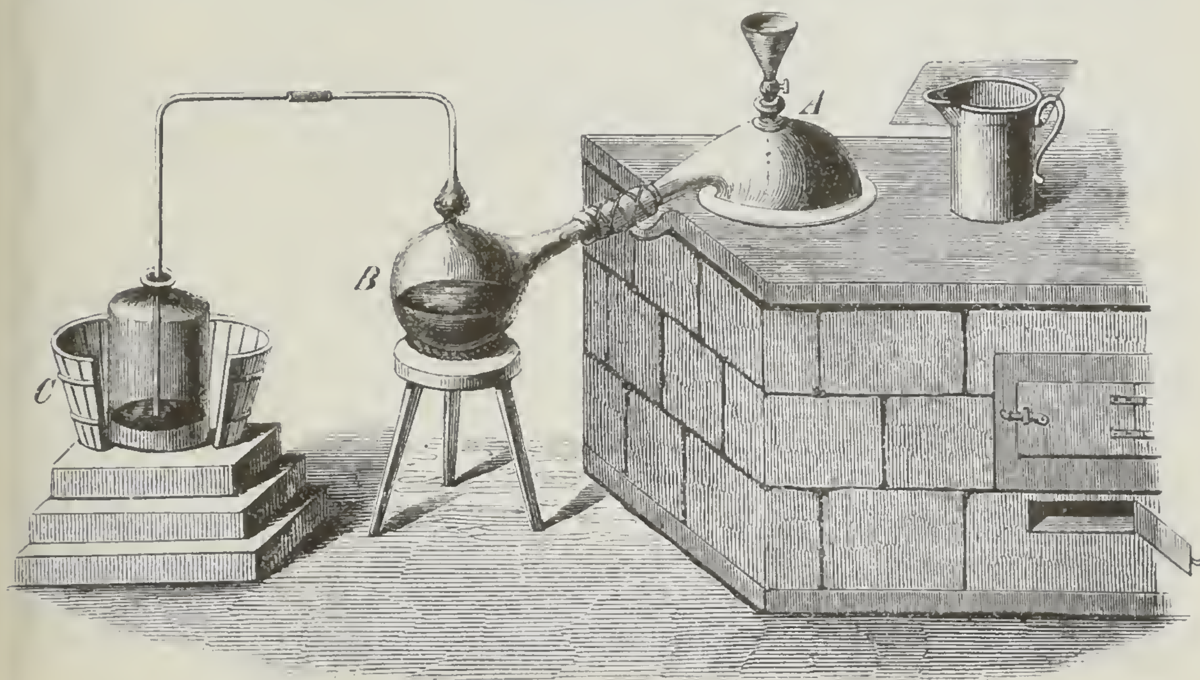
Der ölige Antheil des Destillats, welcher vom kohlensauren Natron nicht aufgenommen wird, ist ein Gemisch aus baldriansaurem Amyloxyd und Baldrianaldehyd, welche durch eine fractionirte Destillation leicht von einander getrennt werden können, da, wiewohl beide procentisch gleich zusammengesetzt, das Baldrianaldehyd noch unter 100$^0$, das baldriansaure Amyloxyd aber erst bei nahe 190$^0$ siedet. Das Gemisch selbst oder eine Auflösung desselben in Weingeist kommt zuweilen im Handel vor unter dem Namen Ananasäther, wegen seines ananasähnlichen Geruches. Findet es unter letzterem Namen keinen Absatz, so kann es bis zur nächsten Operation aufbewahrt und bei der Verwendung für halb oder $\frac{2}{3}$ soviel Amylalkohol in Rechnung gebracht werden. — Der Rückstand in der Blase ist eine grüne Lösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd, woraus nach längerer Zeit violette Krystalle von sogenanntem Chromalaun ($KOCr^2O^34SO^324HO$) anschiessen. Die Flüssigkeit kann auch unmittelbar zur Darstellung von Chromoxyd benutzt werden.

---

Bei Arbeit in kleinerem Maassstabe oder wenn man den Gebrauch der kupfernen Destillirblase, welche allerdings nicht unerheblich angegriffen wird, vermeiden will, kann behufs der Gewinnung von Baldriansäure auch folgendermaassen verfahren werden: Man bereitet zunächst unter Vermeidung starker Erhitzung, wie oben angegeben, eine Mischung aus 1 Pfund gereinigtem Fuselöl und 1½ Pfd. engl. Schwefelsäure, stellt diese durch 24 Stunden bei Seite und fügt dann eine erkaltete Mischung aus je 2 Pfd. englischer Schwefelsäure und Wasser hinzu. Andererseits werden in die im Sandbade befindliche tubulirte Retorte *A* (Fig. 98), welche mit einer geräumigen, ebenfalls tubulirten Vorlage *B* luftdicht verbunden ist, die wiederum mit einer mit kaltem Wasser umgebenen Flasche *C* in Verbindung steht, durch den Tubus zunächst 4½ Pfd. warmes Wasser, dann 2¼ Pfd. zerstossenes zweifach-chromsaures Kali eingetragen, der Inhalt bis nahe zum Kochen erhitzt und darauf durch einen in den Tubus mittelst einen durchbohrten Korkes befestigten, mit einem Hahne versehenen Trichter das oben erwähnte Gemisch aus saurem schwefelsaurem Amyloxyd und gewässerter Schwefelsäure in einem dünnen Strahle einfliessen gelassen, so dass der Inhalt der Retorte nicht aus dem Sieden

kommt. In der Vorlage sammelt sich das aus zwei Schichten, einer öligen und einer wässerigen, bestehende Destillat, ein Theil davon auch in der abgekühlten Flasche *C*, worin man etwas Wasser vorgeschlagen, so dass das Rohr innerhalb

Fig. 98.




Bereitung von Baldriansäure.

dieses ausmündet. Nachdem alle saure Mischung ausgeflossen, stellt man die Flasche *C* etwas niedriger, so dass das Rohr ausserhalb der Flüssigkeit ausmündet, und lässt bei ununterbrochenem Sieden noch eine Zeit lang mehrere Pfund warmes Wasser in gleicher Weise in die Retorte nachfliessen, um hierdurch alle Baldriansäure überzutreiben. Man lässt dann erkalten, nimmt den Apparat auseinander und verfährt mit den vermischten Destillaten wie im Vorhergehenden. Den Rückstand in der Retorte giesst man in ein passendes Gefäss, verdünnt mit einer angemessenen Menge heissen Wassers und stellt zur Bildung von Chromalaunkrystallen durch mehrere Wochen oder noch länger bei Seite.

---

Eigenschaften und Constitution der Baldriansäure.

Die concentrirteste Baldriansäure = HO, $C^{10}H^{9}O^{3}$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit von stark saurem baldrianähnlichem Geruche und Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,9313 bei + 20° C. oder 0,955 bei 0°, siedet bei 175°, wird bei — 21° noch nicht fest, ist mit Aether, Weingeist und Essigsäure mischbar, löst sich in 30 Th. Wasser und nimmt selbst $^1/_5$ ihres Gewichts = 2 Aeq. Wasser auf, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren. Diese Säure ist Baldriansäuretrihydrat (das offic. Präparat) und deren Aeq. = 120, dessen spec. Gew. = 0,95, Siedpunkt = 165° C. und steigend, weil bei der Destillation zunächst Wasser und wenig Säure übergeht, daher auch das Destillat anfangs milchichttrübe erscheint, bis endlich nur einfaches Hydrat übrig ist.

Diese officinelle Säure ist nahehin schon in 25 Th. Wasser löslich; eine erheblich geringere Löslichkeit würde auf einen Gehalt entweder an höheren homologen Säuren (z. B. Capronsäure) oder an in Wasser unlöslichen neutralen Substanzen (z. B. Valerol und Valeraldehyd), welche auch bei Zusatz einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron nicht aufgenommen werden, hinweisen. Eine reichlichere Löslichkeit würde einen Gehalt an Substanzen verrathen, welche die Löslichkeit der Säure in Wasser erhöhen, so Weingeist, Essigsäure, Buttersäure.

Die Baldriansäuresalze (*Sales valerianici*) riechen in grösserem oder geringerem Grade der Säure ähnlich, sind meist in Wasser und Weingeist löslich (das Zinksalz ist wenig, das Quecksilberoxydul- und das Silberoxydsalz noch weniger löslich), krystallisirbar, entwickeln beim Uebergiessen mit einer verdünnten Mineralsäure in sehr wahrnehmbarer Weise den Geruch der Baldriansäure, welche als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche sich abscheidet. Uebergiesst man ein baldriansaures Salz mit einem Gemenge aus concentrirter Schwefelsäure und Weingeist, erwärmt gelinde im Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche baldriansaures Aethyloxyd ab, dessen Geruch charakteristisch und von dem des essigsauren und buttersauren Aethyloxyds ganz verschieden ist.

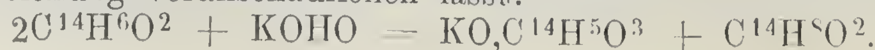
Die Angabe von Stalmann, dass das Barytsalz der durch Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnenen Säure unkrystallisirbar sei, während das Barytsalz der Säure aus Baldrianwurzel leicht in grossen Blättern krystallisire, haben Erlenmeyer und Hell in Betreff des ersteren Salzes nicht bestätigt gefunden. Nur das Barytsalz der Säure, welche durch Oxydation des optisch wirksamen, d. h. den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkenden, Amylalkohols, welcher nur einen geringen Gemengtheil des Gährungsamylalkohols ausmacht, gewonnen war und ebenso der aus Leucin bereiteten Säure fanden die genannten Forscher nicht krystallisirbar und in Wasser und Weingeist scheinbar in jedem Verhältnisse löslich, während die ersteren Salze von Wasser etwas über gleichviel, von Weingeist mehr denn das Sechsfache zur Lösung erforderten (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharmac. Bd. 160, S. 257 u. ff.). — Mit dem Namen Normalvaleriansäure bezeichnen A. Lieben u. A. Rossi die aus Butylcyanür durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung unter Theilnahme von Wasserelementen gewonnene Valeriansäure (vgl. S. 306). Der Siedpunkt dieser Säure ist 184 bis 185° C., das spec. Gew. = 0,94, das Barytsalz ist jedoch ebenfalls leicht krystallisirbar, aber in Wasser in weit geringerer Menge löslich, die Säure selbst bedarf 28½ Th. Wasser zur Lösung (a. a. O. B. 159, S. 58 u. ff.).

## 10. Benzoësäure.

Wasserleer: $C^{14}H^{5}O^{3}$ oder $C^{14}H^{5}O^{2},O$ (Benzoxylsäure)
oder: $(C^{12}H^{5},C^{2}O^{2})O$ (Phenyl-Carboxylsäure) = $\bar{B}z$ = 113
Hydrat = $HO,\bar{B}z$ oder $C^{7}H^{6}O^{2}$ = 122.

Vorkommen der Benzoësäure.

§ 162. Die Benzoësäure (*Acidum benzoicum*) kommt in mehreren vegetabilischen Producten, besonders in den sogenannten natürlichen Balsamen, in grösster Menge aber im Benzoëharz (10—15 %) fertig gebildet vor, daher auch der Name. Sehr häufig tritt sie auf als Entmischungsproduct organischer Körper, so bei der Destillation von albuminösen Stoffen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kali, bei der Einwirkung ähnlicher oxydirender Agentien auf Zimmtsäure, ätherisches Zimmtöl und ätherisches Mandelöl. Das letztere hat im entblausäuerten Zustande die Zusammensetzung $C^{14}H^{6}O^{2}$ oder richtiger $C^{14}H^{5}O^{2}, H$, d. h. es ist Benzaldehyd oder Benzoxylhydrür, und verhält sich zur Benzoësäure wie Acetalhedyd oder Acetoxylhydrür zur Essigsäure. Mit der Luft in Berührung, oder auch unter anderen oxydirenden Einflüssen nimmt es, wie jenes, 2 Aequivalente Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoesäurehydrat, nämlich: $C^{14}H^{5}O^{2},H + 2O = HO, (C^{14}H^{5}O^{2})O$. Wird dasselbe Oel mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist erwärmt, so entsteht neben benzoësaurem Kali eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^{14}H^{8}O^{2}$, welche zur Benzoësäure sich verhält wie Weinalkohol zur Essigsäure. Es ist Benzylalkohol, dessen Entstehung aus dem Benzylaldehyd unter den eben beschriebenen Verhältnissen sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen lässt:



$$2C^{14}H^{6}O^{2} + KOHO = KO,C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Durch wasserleere Borsäure kann der Benzylalkohol in Benzyläther oder Benzyloxyd = $C^{14}H^{7}O$ übergeführt werden. Letzterer macht in Verbindung mit Zimmtsäure als zimmtsaures Benzyloxyd den flüssigöligen Gemengtheil (das sogenannte Cinnamein) des Perubalsams aus (vgl. S. 255).

**Entstehung von Benzoësäure.**

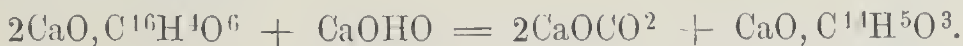
Im thierischen Organismus kommt die Benzoësäure vorzugsweise in der Form von Hippursäure (vgl. unten) vor, daher sie auch im Grossen aus dem solche Säure in beträchtlicher Menge enthaltenden Pferdeharn (daher der Name) und ebenso auch aus Kuhharn abgeschieden wird und unter dem Namen Benzoësäure aus Harn in den Handel kommt, behufs der Verwendung in der Fabrication der Anilinfarben. Diese Säure unterscheidet sich wesentlich nur durch den derselben hartnäckig anhängenden Harngeruch von der aus Benzoëharz gewonnenen Säure, welche durch einen Rückstand an ätherischem Oele höchst angenehm nach Benzoë riecht. Durch Behandlung mit mässig concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure kann das eine und das andere riechende Princip zerstört und eine vollkommen geruchlose Säure gewonnen werden. Ueber den Ursprung der thierischen Benzoësäure dürfte die in neuerer Zeit gelungene Ueberführung der im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Chinasäure einigermaassen einen Aufschluss gewähren. Die Chinasäure (vgl. § 188) = $C^{14}H^{12}O^{12}$ wird in der That durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Iodwasserstoffsäure zu Benzoësäure reducirt, nämlich:



$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HI = 8HO + 2I + C^{14}H^{6}O^{4}$$

Auch wird genossene Chinasäure im Harne als Hippursäure abgeschieden (vgl. Lautemann in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 125, S. 9 u. ff.).

Noch eine andere Erzeugungsweise der Benzoësäure, welche zur Zeit auch eine praktische Anwendung im Grossen erfährt, ist die aus Phtalsäure. Diese letztere ist ein Abkömmling des Naphtalins, aus welchem sie nach dessen vorgängiger Verwandlung in Naphtalinchlorid ($C^{20}H^{8},Cl^{2}$) durch Behandlung mit Salpetersäure erzeugt wird. Es ist eine zweibasische Säure, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $2HO,C^{16}H^{4}O^{6}$ entspricht. Wird nun das Kalksalz dieser Säure mit Kalkhydrat gemengt bei Abschluss der Luft auf 330—350° erhitzt, so entstehen kohlensaurer Kalk und benzoësaurer Kalk, nämlich:



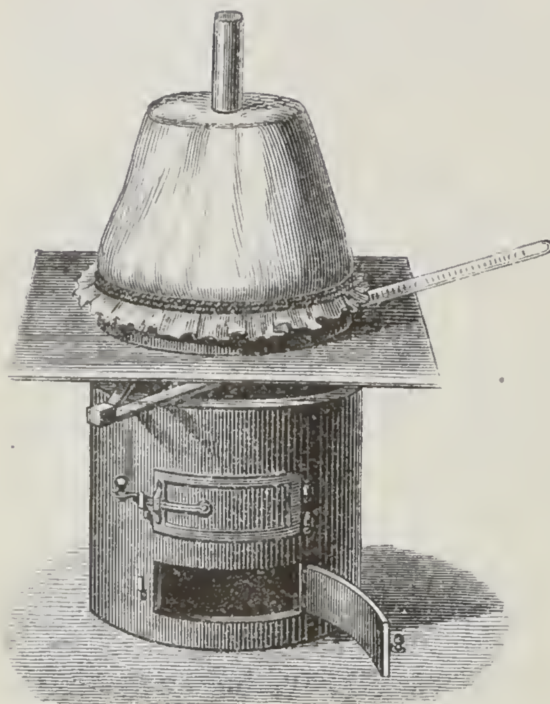
$$2CaO,C^{16}H^{4}O^{6} + CaOHO = 2CaOCO^{2} + CaO,C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Behufs der medicinichen Verwendung wird in den pharmaceutischen Laboratorien die Bezoësäure ausschliesslich durch Abscheidung aus dem Benzoëharz gewonnen, und zwar entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

**Gewinnung aus Benzoëharz auf trockenem Wege.**

a. Auf trockenem Wege: Grob gepulvertes und durch Absieben von Holztheilen befreites Benzoëharz wird für sich, oder mit gleichviel grobem kalkfreien Sand gemengt, in einem runden Grapen von Gusseisen oder Eisenblech mit niedern Wandungen ausgebreitet. Ueber die Mündung desselben wird ein Blatt lockeres Fliesspapier oder Musselin ausgespannt und darüber ein aus Pappe construirter Hut gestülpt, der an dem Rande des Grapens mit Bindfaden sorgfältig festgebunden wird. Das beschickte Gefäss wird auf eine eiserne Platte mit etwas untergestreuetem feinen Sande gestellt und durch gelindes Feuer mehrere Stunden lang erhitzt. Die Dämpfe der sublimirenden Bezoësäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers oder des Musselins und verdichten sich krystallinisch in dem Hute, in dessen Deckel ein Glasrohr angebracht ist, welches

Fig. 99.



durch einen Kork lose verschlossen wird, sobald Dämpfe herauszuströmen beginnen. Man erhält auf diese Weise jedoch nur $\frac{1}{4}$, höchstens $\frac{1}{3}$ von der im Harz enthaltenen Säure.

Gewinnung auf nassem Wege.

b. Auf nassem Wege (nach Bucholz): Man löst gröblich gepulvertes Benzoëharz in der dreifachen Menge Weingeist von 80%, filtrirt die Lösung, wäscht den Rückstand noch mit dem vierten Theile des zur Lösung verwandten Weingeistes von demselben Gehalte aus, giesst das Ganze in eine Destillirblase von passender Grösse, versetzt hierauf unter fortwährendem Umrühren mit einem hölzernen Stabe mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in der doppelten Menge Wasser bis zur wahrnehmbaren alkalischen Reaction, fügt dann noch soviel Wasser hinzu, als man Weingeist zur Lösung des Harzes verwandt, und destillirt bei mässiger Wärme den Weingeist ab. Man lässt hierauf erkalten, giesst die wässerige Flüssigkeit, welche benzoësaures Natron in Lösung enthält, von dem am Boden der Blase abgelagerten Harze ab und wäscht letzteres noch mit etwas heissem Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten werden soweit verdunstet oder eingekocht, bis das Gewicht des Rückstandes nahehin dem Gewichte des verbrauchten Harzes gleichkommt, darauf erkalten gelassen, in einen geräumigen Topf oder Napf filtrirt und allmälig $\frac{1}{3}$ soviel englische Schwefelsäure, als krystallisirtes kohlensaures Natron zur Entsäuerung des Harzes verwandt wurde, und welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, unter Umrühren zugefügt. Nach einiger Zeit wird die ausgeschiedene Säure in einem leinenen Seihetuche gesammelt, nach dem Abtropfen mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, darauf ausgepresst und getrocknet. Die getrocknete rohe Säure, welche noch mit etwas Harz und wohl auch einer geringen Menge schwefelsauren Natrons verunreinigt ist, wird entweder durch Sublimation in der oben beschriebenen Weise, wobei man jedoch anstatt des eisernen Grapens besser einen solchen aus Porcellan benutzt, oder durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisirenlassen gereinigt. Um Letzteres auszuführen, erhitzt man in einem mehr hohen als weiten Porcellantopfe mit Henkel und Ausguss 30 Theile reines Wasser bis nahe zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glas- oder Porcellanstabe 1 Theil von der vorher fein zerriebenen Säure ein, bedeckt nach geschehener Lösung den Topf mit einer flachen Porcellanschaale, den Boden nach unten, lässt noch eine Weile an demselben warmen Orte stehen und giesst dann den Inhalt in einen vorher erwärmten Topf, worüber ein Seihetuch von gebleichter etwas dichter Leinwand überspannt ist. Nach völligem Erkalten wird die auskrystallisirte Säure in einem ähnlichen Seihetuche gesammelt, mit wenig destillirtem Wasser ausgesüsst und dann in einem Spahnsiebe über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. Die Mutterlauge und das Aussüsswasser werden in den Porcellantopf zurückgegeben, von Neuem erhitzt, rohe Säure eingetragen u. s. w., und dieses so lange wiederholt, bis die zur Reinigung zu verwendende Säure aufgebraucht ist.

Bereitung der Benzoësäure nach Bucholz.

Man erhält auf diesem Wege eine viel bedeutendere Ausbeute an Benzoësäure als auf trockenem Wege, auch kann das ausgeschiedene Harz zu Räucherwerken vollkommen gut verwandt werden. Der durch Destillation wieder gewonnene Weingeist ist ebenfalls zu vielen Zwecken, wo der Benzoëgeruch nicht in Betracht kommt, verwendbar. Weil aber gegenwärtig nicht selten Benzoëharz (Sumatrabenzoë) in den Handel kommt, dessen Säure nicht einfache Benzoësäure, sondern Zimmtsäure (acetylirte Benzoësäure) ist, so erscheint es allerdings nothwendig, das zur Säuregewinnung zu verwendende Benzoëharz zuvor qualitativ

zu prüfen. Diess geschieht auf die Weise, dass man eine kleine Probe (etwa 5 Gramm) davon zerreibt, mit etwas dünner Kalkmilch kocht, heiss filtrirt, das Filtrat dann mit Salzsäure ansäuert und schliesslich mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt. Bei Gegenwart von Zimmtsäure ist sofort der charakteristische Geruch nach ätherischen Mandelöl sehr deutlich wahrnehmbar (vgl. S. 352).

§ 163. Die sublimirte Benzoesäure (*Flores Benzoës*) erscheint in weissen oder nur sehr wenig gelblich gefärbten, voluminösen, schuppen- oder nadelförmigen Krystallen, riecht angenehm nach Benzoë und besitzt einen süsslichscharfen brennenden Geschmack. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, beginnt aber schon bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur zu verdampfen, schmilzt bei 122°, einem Fette ähnlich, zu einer farblosen Flüssigkeit (Unterschied von der Hippursäure), und erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch; bei 145° C. verdampft sie in reichlicher Menge, und kommt bei nahe 240° ins Kochen. Die Dämpfe reizen die Augen zu Thränen und erregen starken Husten. An der Luft erhitzt, fangen die Dämpfe leicht Feuer, und die Säure verbrennt dann mit leuchtender und stark russender Flamme ohne Rückstand. Von kaltem Wasser wird die Benzoësäure nur sehr wenig, von kochendem dagegen in sehr reichlicher Menge $^1/_{24}$ gelöst, so dass die heiss bereitete gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarrt. Die warme wässerige Lösung lässt beim Zusatze einer Lösung von übermangansaurem Kali keinen Geruch nach ätherischem Mandelöl wahrnehmen (Unterschied von der Zimmtsäure), färbt sich auch beim Zusatze von wenig verdünnter Eisenoxydlösung nicht blau (Unterschied von der Salicylsäure). Die Säure ist auch in Weingeist, Aether, Chloroform und Terpentinöl und in verdünntem Salmiakgeist in reichlicher Menge löslich. Wird die letztere Lösung so bereitet, dass das Ammoniak nur noch sehr wenig vorherrscht, und zu derselben dann etwas verdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zugefügt, so entsteht alsbald ein voluminöser blassröthlichgelber Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd, an dessen Stelle beim Zusatz von Salzsäure ein weisser (Benzoësäure) zum Vorschein kommt, der beim Schütteln mit Aether verschwindet. — Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend, um die Benzoësäure als solche zu erkennen und auch von ihrer Reinheit sich zu überzeugen. Eigenschaften der Benzoësäure.

Sowohl die durch Sublimation, als auch die auf nassem Wege gewonnene krystallisirte Benzoësäure enthält 1 Aequivalent Hydratwasser, doch kann sie, in ähnlicher Weise wie z. B. die Essigsäure (vgl. S. 309), nach vorgängiger Ueberführung in Benzoxylchlorid ($C^{14}H^5O^2$, Cl) auch wasserleer (Benzoësäureanhydrid) gewonnen werden, wonach sich für die Benzoësäure eine ähnliche nähere chemische Constitution herausstellt (vgl. S. 311). Neuerdings ist es auch gelungen, mittelst Natriumamalgams das Benzoxyl aus dem Benzoxylchlorid abzuscheiden und für sich darzustellen (Brigel). Es ist ein krystallisirbarer Körper, schmilzt bei 146° C. und sublimirt dann unverändert. Giebt mit kochender weingeistiger Kalihydratlösung als Endproducte Benzoësäure und Benzalkohol. Benzoësäureanhydrid.

In den Benzoësäuresalzen (*Sales benzoici, Benzoates*) ist das Hydratwasser durch basische Oxyde vertreten. Die Benzoësäuresalze sind mehrentheils krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich (Ausnahme z. B. das Eisenoxydsalz). Wird die wässerige Lösung eines in Wasser löslichen Benzoësäuresalzes mit etwas officineller Salpetersäure versetzt, so wird dadurch die Benzoësäure in Gestalt eines weissen krystallinischen Breies abgeschieden. Setzt man nun Aether hinzu und schüttelt, so nimmt letzterer die Benzoësäure auf und es entstehen zwei klare Flüssigkeitsschichten. Aehnlich verhält sich Chloroform. Die Lösung eines benzoë- Benzoësäuresalze.

sauren Alkalis verhält sich gegen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, Salzsäure und Aether, wie oben von der Lösung der Benzoësäure in verdünntem Salmiakgeist angegeben.

Benzoësaurer Kalk oder Baryt liefert der trockenen Destillation unterworfen kohlensaures Salz und wesentlich: Benzoketon (Benzon) oder Benzoxylphenylür (nämlich: $[CaO, C^{14}H^5O^3]^2 = 2CaOCO^2 + C^{14}H^5O^2, C^{12}H^5$). Es ist ein starrer, bei nahehin 40° C. schmelzbarer, in höherer Temperatur destillirbarer Körper, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether und aus solchen Lösungen in schönen Krystallen sich abscheidend. — Bei trockener Destillation eines innigen Gemisches aus gleichen Aequiv. benzoësauren und essigsauren Kalks entsteht unter Bildung kohlensauren Kalks Benzoxylmethylür ($C^{14}H^5O^2, C^2H^3$), auch Acetophenon genannt. Dieses kann durch rauchende Salpetersäure in Nitroxylirtes-Benzoxylmethylür ($C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{(NO^4)}O^2, C^2H^3$) und letzteres successiv durch Ausscheidung von Wasserelementen und Reduction in Indigoblau ($C^{16}H^5NO^2$) übergeführt werden (vgl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. 1870. S. 855 u. ff.).

(Bei vorstehenden und nachfolgenden Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten).

---

Substituirte Benzoësäure.

Concentrirte Schwefelsäure und mässig concentrirte Salpetersäure lösen Benzoësäure auf, ohne sie zu verändern. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Säure wieder abgeschieden. Durch wasserleere Schwefelsäure dagegen wird sie in Benzoëschwefelsäure (sulfoxylirte Benzoëschwefelsäure $= 2HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{SO^2}O^3, SO^3$), durch concentrirteste Salpetersäure in nitrirte Benzoësäure ($HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NO^4}O^3$) übergeführt, aus welch letzterer Amido-Benzoësäure ($HO, C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O^3$) erzeugt werden kann (vgl. S. 315). Nicht minder kann die Benzoësäure auch chlorirt und bromirt werden.

---

§ 164. Werden Benzoësäurehydrat und Amidoessigsäurehydrat (Glycocoll) zu gleichen Aequivalenten in verschlossenem Glasrohre längere Zeit bis auf 160° erhitzt, so entsteht, unter Ausscheidung von 2HO, Benzoësäurehydrat, worin im Radical 1 Aequivalent Wsserstoff durch Amidacetoxyd ($C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2}O^2$) substituirt ist, nämlich: $C^{14}H^6O^4 + C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{NH^2}O^4 = 2HO + HO, C^{14}H^4(C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{NH^2}O^2)O^3$, also amidacetoxylirte Benzoësäure, auch Benzursäure und Benzoglycinsäure genannt. Es ist aber diess dieselbe Säure, welche sich in reichlicher Menge im Harn der Herbivoren vorfindet, und Hippursäure genannt wird, weil sie zuerst im Pferdeharn aufgefunden wurde. Sie ist auch die Form, in welcher vom Menschen genossene Benzoësäure durch den Harn wieder abgeschieden wird (vgl. S. 305).

Hippursäure.

Die Hippursäure wird, wie schon erwähnt, als Material zur Darstellung von Benzoësäure benutzt. Behufs ihrer Gewinnung als Educt wird frischer Pferdeharn oder Kuhharn mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Augenblicke gekocht, colirt, die klare Flüssigkeit je nach der Concentration auf $1/_6$—$1/_{12}$ abgedampft und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch die Hippursäure, welche in kaltem Wasser wenig löslich ist, krystallinisch gefällt wird. Der Niederschlag wird in einem Seihetuche gesammelt, ausgepresst, darauf in der gleichen Menge Wasser vertheilt, mit $1/_6$ Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewicht versetzt, damit 24 Stunden in Berührung gelassen, darauf von Neuem auf das Seihetuch gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepresst, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung dann zum Erkalten hingestellt (Hutstein). Die Hippursäure krystallirt heraus.

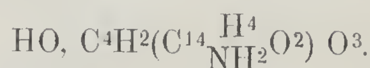
Die reine Hippursäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die gewöhnlich als dicke Nadeln erscheinen. Bei gelindem Erwärmen in einem Reagircylinder

schmelzen die Krystalle zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt tritt Zersetzung ein, es entweichen mannigfaltige Zersetzungsproducte und eine poröse Kohle bleibt zurück. Von kaltem Wasser bedarf die Hippursäure an 600 Theile zur Lösung, von kochendem viel weniger, vom Weingeist wird sie reichlich gelöst, weit weniger vom Aether, daher man auch mittelst Aether beigemengte Benzoësäure daraus entfernen kann, indem man nämlich zu diesem Behufe die Säure mit etwas kaltem Wasser übergiesst, darauf Aether zusetzt und schüttelt. Die Benzoësäure geht in den Aether über. — In Berührung mit faulenden Stoffen und ebenso beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird die Hippursäure zersetzt. Sie zerfällt unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Wasserelemente in Glycocoll (Amidoessigsäure) und Benzoësäure, d. h. die beiden Körper, aus deren wechselseitiger Einwirkung sie auch producirt werden kann, daher sich auch im gefaulten Harn nur letztere Säure vorfindet. Behufs der Gewinnung von Benzoësäure aus Thierharn wird gewöhnlich die in der oben beschriebenen Weise gewonnene rohe Lösung von hippursaurem Kalk siedendheiss mit einem Ueberschuss von roher Salzsäure versetzt, eingekocht und dann erkalten gelassen. Das beim Erkalten Herauskrystallisirende ist Benzoësäure, welche durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachherige Ausfällung durch Wasser gereinigt werden kann.

Glycocoll.

Das zweite Spaltungsproduct der Hippursäure, das Glycocoll oder Glycin im engern Sinne (Leimsüss, Leimzucker), wurde zuerst von Braconnot als Entmischungsproduct des Leims bei dessen Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze entdeckt und in Bezug auf diesen Ursprung und wegen des süssen Geschmacks mit obigem Namen belegt. Von dessen Entstehung aus bromirter Essigsäure und hierauf sich beziehender rationeller Benennung: Amidoessigsäure ($HO, C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^3$, heteromer mit salpetrigsaurem Aethyloxyd $= C^4H^5O, NO^3$) ist S. 315 Erwähnung geschehen. Um es aus Hippursäure zu gewinnen, kocht man diese längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf, wobei die meiste Benzoësäure zurückbleibt und das Glycocoll als salzsaure Verbindung in die Lösung übergeht. Man digerirt die Lösung mit Bleioxydhydrat, wodurch unlösliches basisches Chlorblei entsteht und Glycocoll gelöst bleibt, aber bleioxydhaltig. Aus der filtrirten Lösung wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, worauf beim Eindampfen das Glycocoll in harten durchsichtigen farblosen Krystallen erhalten wird. Es ist geruchlos, schmeckt süss, schmilzt bei 170° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne zu sublimiren. Es löst sich reichlich in Wasser, weniger in wässerigem Weingeist, fast gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether. Es ist, wie die Amidosäuren überhaupt, amphoterisch, geht mit Basen, Säuren und Salzen Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, wird durch salpetrige Säure in Wasser, Stickstoff und Glycollsäurehydrat (Oxyessigsäure) zerlegt, nämlich: $HO, C^4{}^{H^2}_{NH^2}O^3 + NO^3 = HO + 2N + HO, C^4H^3O$, und verhält sich somit in letzter Beziehung wie Glycollamid (d. h. glycollsaures Ammoniumoxyd minus 2HO oder $N^{H^2}_{(C^4H^3O^4)}$). Es ist aber mit letzterem keineswegs identisch, sondern heteromer, wie besonders aus seinem Verhalten gegen Kalilösung hervorgeht, wodurch Glycollamid so leicht in glycollsaures Kali und Ammoniak übergeführt wird, was mit dem Glycocoll nicht der Fall ist. — Mit trockenem Aetzbaryt destillirt, liefert es Ammoniak und Methylamin; mit Natronkalk oder Kalihydrat erhitzt, liefert es oxalsaures Kali, Cyankalium und Ammoniak. — Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, geht es in Wasser, Kohlensäure und Blausäure über. An Glycocoll (Glycin im engern Sinne, Acetoglycin, Amidoessigsäure) schliessen sich an Alanin (Propioglycin, Amidopropionsäure vgl. 315), welches sublimirbar ist, ferner Valeroglycin (Amidovaleriansäure $= C^{10}{}^{H^9}_{NH^2}O^4$), welches von Gorup-Besanez in der Speicheldrüse des Ochsens aufgefunden worden, und Caproglycin, auch Leucin genannt (vgl. 315).

Werden, anstatt Benzoësäurehydrat und Amidoessigsäurehydrat, umgekehrt Essigsäurehydrat und Amidobenzoësäurehydrat ($HO, C^{14}{H^4 \atop NH^2}O^3$) auf 160⁰ erhitzt, so entsteht unter Ausscheiden von 2HO eine mit der Hippursäure heteromere Säure, nämlich:



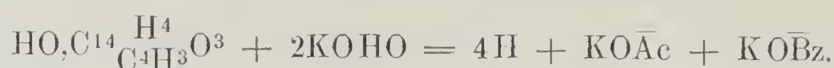
$$HO, C^4H^2(C^{14}{H^4 \atop NH^2}O^2)\,O^3,$$

also amidobenzoxylirte Essigsäure (G. C. Foster).

---

Acetylirte Benzoësäure

§ 165. Werden Benzaldehyd (Benzoxylhydrür = $C^{14}H^5O^2, H$) und Acetoxylchlorid ($C^4H^3O^2, Cl$) zu gleichen Aequivalenten in verschlossenen Röhren längere Zeit auf 120—130⁰ erhitzt, so setzen sie sich um in HCl und $HO, C^{14}{H^4 \atop C^4H^3}O^3$ (Bertagnini), d. h. acetylirte Benzoësäure, worin 1 Aequivalent H im Radical durch 1 Aequivalent Acetyl = $C^4H^3$ (oder Methyloxalyl = $C^2H^3.C^2$) substituirt ist. Wird acetylirte Benzoësäure oder Acetobenzoësäure bei möglichst niedrigster Temperatur mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, so entstehen unter Wasserstoffgasentwickelung essigsaures und benzoësaures Kali, nämlich:



$$HO, C^{14}{H^4 \atop C^4H^3}O^3 + 2KOHO = 4H + KO\bar{A}c + KO\bar{B}z.$$

identisch mit Zimmtsäure.

Die Acetobenzoësäure ist aber identisch mit der im ätherischen Zimmtöl enthaltenen, oder durch Oxydation daraus gewonnenen Zimmtsäure, deren empirische Formel $HO, C^{18}H^7O^3$ ist und deren rationelle Constitution als acetylirte Benzoësäure in obigen synthetischen und analytischen Verhältnissen ihre Begründung findet. Das säurefreie ätherische Zimmtöl ist $C^{18}H^8O^2$ und verhält sich zur Zimmtsäure wie Benzaldehyd zur Benzoësäure, ist somit als Zimmtaldehyd aufzufassen. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, spaltet es sich unter Theilnahme des Hydratwassers des Kalihydrats in Zimmtsäure, welche an das Kali geht, und eine neutrale ölige Flüssigkeit (Zimmtalkohol = $C^{18}H^{10}O^2$). Wenn aber Zimmtsäure acetylirte Benzoësäure ist, so ist Zimmtaldehyd acetylirtes Benzaldehyd (= $C^{14}{H^4 \atop C^4H^3}O^2, H$) und Zimmtalkohol acetylirter Benzylalkohol ($C^{14}{H^7 \atop C^4H^3}O^2$).

Zimmtalkohol.

Zimmtalkohol (auch Styron, Cinnamyloxydhydrat und Styryloxydhydrat genannt) mit wasserleerer Borsäure erhitzt, giebt Zimmtäther (Cinnamyläther, Cinnamyloxyd, Styryloxyd), ein in Wasser untersinkendes, darin nicht lösliches Oel, welches für sich unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht destillirbar ist. Im Perubalsam ist die Zimmtsäure theils frei, theils als zimmtsaures Benzyloxyd, im flüssigen Styrax theils frei, theils als zimmtsaures Cinnamyloxyd enthalten. Letztere Verbindung ist ein fester krystallisirbarer Körper und wird gewöhnlich Styracin genannt. Man gewinnt es, indem man den flüssigen Styrax zunächst mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron auskocht, um die freie Säure auszuziehen, das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist abwäscht, um beigemengte farbige Stoffe zu lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Weingeist und Aether wiederholt umkrystallisirt. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem und in Aether sehr löslich. Durch kochende starke Kalilauge zerfällt es in Zimmtsäure, welche an das Kali übergeht, und Zimmtalkohol, welcher, wenn das Kochen in einem Destillirgefäss vorgenommen wird, mit den Wasserdämpfen übergeht und sich als eine ölige Schicht abscheidet, die nach einiger Zeit in lange glänzende Krystallnadeln erstarrt. Aus dem zurückbleibenden mit Wasser aufgenommenen alkalischen Rückstand wird durch Salzsäure die Zimmtsäure abgeschieden. Sie ist der Benzoësäure sehr ähnlich, wird aber bei der Sublimation zum Theil zersetzt. Die mit kochendem Wasser bereitete Lösung entwickelt beim Zusatze von übermangansaurem Kali oder bei gelindem Erwärmen mit etwas chromsaurem Kali und Schwefelsäure den Geruch nach Bittermandelöl, indem sie hierbei zunächst in

Styracin.

letzteres und bei einer hinreichenden Menge des oxydirenden Agens endlich in Benzoësäure übergeht. Im thierischen Organismus wird sie ebenfalls zu Benzoësäure oxydirt und findet sich dann im Harn als Hippursäure vor.

## 11. Bernsteinsäure.

Wasserleer (Bernsteinsäureanhydrid): $C^8H^4O^6$ oder $(C^4H^42C^2O^2)O^2$
(Aethylenbicarboxylsäure oder Succinoxylsäure = $\bar{S}u$ = 100.)
Hydrat (Bernsteinsäurehydrat): = 2HO, $\bar{S}u$ oder $C^4H^6O^4$ = 118.

Vorkommen und Erzeugung von Bernsteinsäure.

§ 166. Die Bernsteinsäure (*Acidum succinicum*) findet sich im fossilen Bernsteinharz in grösster Menge fertig gebildet vor, daher auch der Name; sie wird aber ausserdem noch in manchen Pflanzen (*Lactuca, Absynthium*) und thierischen Secreten angetroffen, und tritt auch häufig als Entmischungsproduct organischer Körper auf. Werden nichtflüchtige Fettstoffe oder deren fette Verseifungsproducte, ebenso auch Wachs anhaltend mit erneuerten Mengen mässig concentrirter Salpetersäure in der Wärme behandelt, so erleiden sie eine fortschreitende Oxydation, deren Endproduct Bernsteinsäure ist (vgl. S. 314). Bernsteinsäure entsteht auch in geringer Menge im Verlaufe der weinigen Gährung, ebenso bei der Zersetzung der Aepfelsäure (vgl. Kohl in Archiv der Pharmac. B. 143, S. 17 u. ff.) und einiger ihrer Abkömmlinge (Maleinsäure, Fumarsäure), des Asparagins und der Asparagingsäure unter dem Einflusse von Fermenten (vgl. S. 356). Endlich kann Bernsteinsäure auch durch einfache Desoxydation (mittelst Iodwasserstoffsäure) aus der Aepfel- und Weinsäure erzeugt werden, und umgekehrt kann sie auch in diese beiden Säuren wieder zurückgeführt werden. Ueber die Erzeugung von Bernsteinsäure aus Cyanäthylèn vgl. S. 314.

Reinigung der Bernsteinsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche dient ausschliesslich die aus dem Bernstein durch trockene Destillation gewonnene Säure, welche mit brenzlichem Oele durchdrungen als rohe Bernsteinsäure (*Acidum succinicum crudum*, ehemals *Sal succini volatile empyreumaticum*) in den Handel kommt. Man reinigt in pharmaceutischen Laboratorien diese rohe Säure durch Auflösen in 15—20 Theilen heissen Wassers, am besten in einem Porcellantopfe mit Ausguss, Hinstellen an einen warmen Ort, damit das Oel sich auf der Oberfläche ansammle, und dann Abfliessenlassen in ein genässtes Papierfilter, dessen Wandungen vorgängig mit feinem Kohlenpulver überstreut sind. Dieses Abfliessenlassen bewerkstelligt man am besten mittelst eines zweischenkeligen Hebers, dessen innerer Schenkel bis auf den Boden des Gefässes gesenkt wird, der äussere aber in eine feine Spitze ausgezogen ist, so dass die Flüssigkeit nur in dem Maasse ausfliessen kann, als sie durch das Filter hindurchfiltrirt. Der Heber wird vorher mit lauem Wasser gefüllt. Nach Abfluss aller Flüssigkeit wird das Filter nachträglich einige Male mit Wasser ausgesüsst. Die gesammten Filtrate werden dann verdampfen und krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge kann zur Bereitung von *Ammonium succinicum solutum* benutzt werden, nachdem man sich natürlicherweise von der Abwesenheit eines Kupfergehalts in derselben überzeugt hat. Letztere Verunreinigung findet aber allerdings zuweilen statt in Folge der Anwendung kupferner Schmelz- und Destillationsgefässe bei der Fabrication der rohen Bernsteinsäure. Solchen Kupfergehalt der Mutterlauge beseitigt man aber am zweckmässigsten durch Digestion derselben mit etwas Thierkohle, welche vorgängig mit Salzsäure ausgezogen worden ist (vgl. S. 184). Eine Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas ist hier nicht gut anwendbar, weil die Flüssigkeit dabei einen höchst unangenehmen Geruch erlangt, welcher deren Verwendung zu dem angeführten Zwecke unzulässig macht.

Reine Bernsteinsäure.

Die in der so eben beschriebenen Weise gereinigte Bernsteinsäure (*Acidum succinicum depuratum*) ist immer noch mit einer geringen Menge brenzlichen Oels imprägnirt, daher auch nicht vollkommen farb- und geruchlos, zu arzneilichen Zwecken jedoch ausreichend rein, da bei solcher Anwendung ein kleiner Rückhalt an brenzlichem Oele sogar wesentlich ist. Die vollständige Entfernung dieses letzteren kann übrigens erforderlichen Falls sehr zweckmässig nach folgendem Verfahren erzielt werden: Eine beliebige Menge roher Säure wird in 6—8 Theilen heissen Wassers gelöst, gebrannte Magnesia bis zur Neutralisation zugefügt (man wird davon nicht ganz den dritten Theil von der aufgewandten Säure bedürfen), die erkaltete Flüssigkeit mit etwas Kohlenpulver angerührt, durch ein vorher genässtes Filter filtrirt und das Filter dann wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden in eine Schaale gegossen, darauf auf 1 Theil verbrauchter gebrannter Magnesia 13 Gewichtstheile officineller reiner Salpetersäure von 1,18 specifischem Gewicht zugefügt und die Mischung im Sandbade so weit verdunstet, bis die rückständige Flüssigkeit nur noch ungefähr dem Vierfachen der in Arbeit genommenen rohen Bernsteinsäure entspricht, und das Ganze endlich an einem warmen Orte durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Die nach Verlauf dieser Zeit herauskrystallisirte Säure wird in einem Verdrängungstrichter gesammelt. Die Mutterlauge wird abermals verdunstet und krystallisiren gelassen. Die Krystalle werden mit etwas sehr kaltem Wasser abgespült, von Neuem in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst und umkrystallisirt. Die Krystalle sind nun vollkommen rein, sie werden in einem Spahnsieb über mehrfaches Fliesspapier ausgebreitet und in gelinder Wärme trocken werden gelassen. Durch Verdampfen und Erkaltenlassen der vereinigten Mutterlauge gewinnt man noch eine kleine Portion ziemlich reiner Säure. Die gesammte Ausbeute wird überhaupt von 16 Theilen roher Säure gegen 14 Theile betragen.

Eigenschaften.

Die vollkommen reine Bernsteinsäure (*Acidum succinicum purissimum*) bildet farb- und geruchlose prismatisch-tafelförmige Krystalle oder auch dreiseitige Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen (2- und 1gliederig). Zuweilen, besonders bei nicht absoluter Reinheit, kommt sie auch nadelförmig, schuppig und schmetterlingsflügelförmig krystallisirt vor. Sie schmilzt in der Hitze (180° C.) und verdampft ohne Rückstand. Wird die Erhitzung in einer Retorte vorgenommen, so verliert die Säure dabei theilweise das Hydratwasser (17,82 %) und wird zu Anhydrid. Noch vollständiger geht dies vor sich, wenn die Säure durch Destillation mit Phosphorchlorid zunächst in Succinoxylchlorid ($C^8H^4O^4,Cl^2$) übergeführt und dieses dann mit Bernsteinsäurehydrat destillirt wird: unter Ausströmen von Chlorwasserstoff entsteht Bernsteinsäureanhydrid (nämlich $C^8H^4O^4,Cl^2 + 2HO, C^8H^4O^4,O^2 = 2HCl + 2(C^8H^4O^4,O^2)$. Durch Chlor, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt, durch wasserleere Schwefelsäure wird sie in Sulfobernstein-Schwefelsäure (vgl. S. 316), durch Erwärmen mit Brom in verschlossenen Gefässen successiv in 1fach- und 2fachbromirte Bernsteinsäure verwandelt, welche durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in Aepfel- und Weinsäure sich überführen lassen z. B.



$$2HO, C^2{}^{H^3}_{Br}O^6 + AgOHO = AgBr + 2HO. C^8H^4O^8 \text{ (Kekulé).}$$

Die krystallisirte Bernsteinsäure erfordert zur Auflösung 25 Theile Wasser von 0°, 16,4 Wasser von 15° C. (Berthelot) und 3 Theile siedendes Wasser; sie ist auch in Weingeist reichlich und vollständig löslich, nur wenig in Aether und Terpentinöl (vielfache Unterschiede von der Benzoësäure), doch wird sie durch Aether einer wässerigen Lösung zum Theil entzogen (Buchner). Die wässerige Lösung schmeckt, wie die Säure selbst, stark sauer und eigenthümlich erwärmend, wird durch Kalkwasser, Blei-

Eigenschaften der Bernsteinsäure.

essig, überhaupt durch kein Reagens getrübt, ausser durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wofern diese letztere nicht allzuviel freie Salpetersäure enthält. Nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali entsteht beim Zusatze von verdünnter Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung ein Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, welcher beim Zusatze von freier Salzsäure wieder verschwindet, ohne Abscheidung von krystallinischer Bernsteinsäure (weiterer Unterschied von der Benzoësäure). Die in dem Verhältnisse von 1 Th. Säure und 12 Th. Wasser mittelst Erwärmen (durch Eintauchen des Probircylinders in heisses Wasser) bereitete Lösung darf beim Eintröpfeln in starken Weingeist keine Trübung bewirken, ebenso auch nicht beim Eintröpfeln in überschüssiges Kalkwasser und klares Schwefelwasserstoffwasser, und beim Zusatze von Aetzkalilauge kein durch den Geruch erkennbares Ammoniak ausgeben. — Alle diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend zur Feststellung der Aechtheit und Reinheit einer käuflichen Bernsteinsäure.

---

Bernsteinsäuresalze.

Die Bernsteinsäure ist eine 2basische Säure und verbindet sich mit den Basen zu Salzen (Bernsteinsäuresalze, *Sales succinici, Succinates*), worin im normalen Zustande der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 2 : 6 oder wie 1 : 3. Sie sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser, alle in freier Säure löslich. Um in ihnen die Bernsteinsäure auf eine unzweifelhafte Weise zu erkennen, muss man dieselbe, wenn die Base eine andere als Kali und Natron ist, auf Kali übertragen, die Lösung des Salzes concentriren, dann zunächst mit einer angemessenen Menge officineller Salpetersäure und darauf mit höchst rectificirtem Weingeist versetzen, wodurch salpetersaures Alkali ausgefällt wird, während die Säure in den Weingeist übergeht. Beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit krystallisirt die Bernsteinsäure aus und kann nun leicht an ihren speciellen Eigenthümlichkeiten erkannt werden. Mit zweifach-schwefelsaurem Alkali erhitzt, liefern die meisten Bernsteinsäuresalze ein Sublimat von Bernsteinsäure; für sich erhitzt, werden sie, wenn die Base nicht zu den flüchtigen gehört, zerstört unter Entwickelung entzündlicher Producte. Bernsteinsaures Ammoniumoxyd ($2NH^4O, C^8H^4O^6$) liefert dabei zunächst Ammoniak, Wasser und Bisuccinoxylamin (Succinimid = $N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}$), welches auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid unter Austritt von Wasser entsteht. Dieser merkwürdige Körper ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in schönen rhomboidischen Tafeln, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Das sogenannte Succinamid, welches durch Einwirkung einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung auf bernsteinsaures Aethyloxyd (Bernsteinäther = $2C^4H^5O, C^8H^4O^6$) entsteht, muss als eine gepaarte Verbindung dieses Körpers mit Ammoniak, also als Bisuccinoxylamin-Ammoniak = $N^{H}_{(C^8H^4O^4)''}, NH^3$ aufgefasst werden, als welche es sich auch chemischen Agentien gegenüber entsprechend verhält. Auf 200° erwärmt, geht es unter Austritt von Ammoniak in die erstere Verbindung über, ebenso beim Verdampfen der siedend heissen wässerigen Lösung mit einem Zusatze von Platinchlorid, wobei das Ammoniak als Platinsalmiak sich ausscheidet.

---

Asparagin und

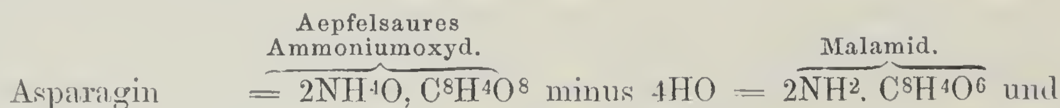
§ 167. In naher Beziehung zur Bernsteinsäure stehen das Asparagin und die davon abgeleitete Asparaginsäure. Das Asparagin wurde zuerst in den Sprossen von *Asparagus officinalis* (daher der Name), später aber noch in vielen anderen Pflanzentheilen aufgefunden, so in der Eibischwurzel (daher auch der Name Althäin), in den Keimen der Kartoffeln und namentlich in grosser Menge in den Blättern und Stengeln der Wicken (*Vicia sativa*) und anderer Leguminosen, und zwar am reichlichsten, wenn sie im Dunkeln gewachsen sind. Man stellt es

am zweckmässigsten aus den Wicken vor ihrer Blüthezeit dar. Man presst den Saft aus, erhitzt bis zum Kochen, wobei das Eiweiss coagulirt, dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein und stellt dann zur Krystallisation bei Seite. Es bildet ziemlich grosse farblose vielseitige rhomboidische Säulen; auf Platinblech erhitzt, giebt es zunächst Wasser, dann Ammoniak ab, wird braun und verkohlt endlich. In heissem Wasser ist es sehr reichlich (1 : 4½) löslich, weniger in kaltem (1 : 58 bei 13° C.). Von starkem Weingeist (98%) wird es nur in sehr geringer Menge (1/700), viel mehr von wässerigem Weingeist aufgenommen, besonders in der Siedehitze. Die wässerige Lösung schmeckt kühlend fade, röthet schwach Lackmus. In Aether und Oelen ist das Asparagin unlöslich. Es geht, den Amidosäuren ähnlich, mit manchen Säuren, Basen und Salzen Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. Die Elementarzusammensetzung der Krystalle entspricht den Verhältnissen $C^8H^{10}N^2O^8$, doch gehen sowohl in der Wärme, als auch in vielen Verbindungen die Elemente von 2 Aequivalenten Wasser ab, welche somit als Krystallwasser darin enthalten sind, und ausserdem kann noch durch gewisse basische Metalloxyde (z. B. Zink-, Quecksilber- und Silberoxyd) ein drittes Wasseräquivalent substituirt werden, so dass sich also für die Krystalle zunächst die rationelle Formel $HO, C^8H^7N^2O^5$ 2 Aq. ergiebt. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, noch schneller, wenn dem Wasser ein Alkali oder eine Mineralsäure zugefügt wird, geht das krystallisirte Asparagin unter Austritt der Hälfte seines Stickstoff in der Form von Ammoniak in Asparaginsäure über, nämlich:

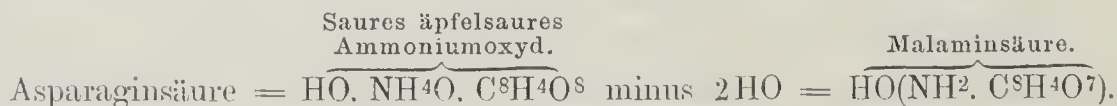


$$C^8H^{10}N^2O^8 = NH^3 + C^8H^7NO^8.$$

Asparaginsäure. Die Asparaginsäure krystallisirt in farblosen zu Tafeln verkürzten rhombischen Säulen, ist in kaltem Wasser wenig und noch weniger in Weingeist löslich, verbindet sich mit Blei-, Quecksilber- und Silberoxyd unter Austritt von 2 Aeq. Wasserelementen und Eintritt von 2 Aeq. der genannten Metalloxyde, so dass somit deren rationelle Formel zunächst ausdrückbar ist durch $2HO, C^8H^5NO^6$. Durch faulende Stoffe werden Asparagin und Asparaginsäure in Bernsteinsäure, durch salpetrige Säure in Aepfelsäure übergeführt. Dieser letztere Umstand besonders war Veranlassung, dass man bislang das Asparagin als Malamid, die Asparaginsäure als Malaminsäure auffasste. In der That ist, was die elementare Zusammensetzung anlangt,



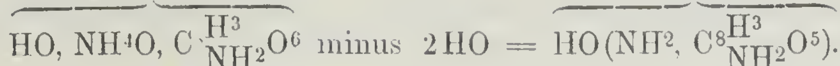
$$\text{Asparagin} = \overbrace{2NH^4O, C^8H^4O^8}^{\text{Aepfelsaures Ammoniumoxyd.}} \text{ minus } 4HO = \overbrace{2NH^2, C^8H^4O^6}^{\text{Malamid.}} \text{ und}$$



$$\text{Asparaginsäure} = \overbrace{HO, NH^4O, C^8H^4O^8}^{\text{Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd.}} \text{ minus } 2HO = \overbrace{HO(NH^2, C^8H^4O^7)}^{\text{Malaminsäure.}}.$$

Fernere Untersuchungen haben indess ausser Zweifel gesetzt, dass Asparagin und Asparaginsäure mit Malamid und Malaminsäure wohl isomer (heteromer), aber nicht identisch sind. Als der ersteren Ansicht entgegenstehende Thatsache sind besonders anzuführen a) das Verhalten des Asparagins beim Kochen mit alkalischen und sauren Flüssigkeiten — die ächten Amide verlieren hierbei allen Stickstoff in der Form von Ammoniak und werden in die ursprüngliche Säure zurückgeführt, Asparagin dagegen verliert, wie erwähnt, nur die Hälfte des Stickstoffs und liefert nicht Aepfelsäure, sondern Asparaginsäure; b) das in gewöhnlicher Weise mittelst Aepfelsäureäthers und Ammoniaks dargestellte ächte Malamid (nämlich: $2C^4H^5O, C^8H^4O^8 + 2NH^3 = 2C^4H^6O^2 + 2NH^2, C^8H^4O^6$) besitzt andere Eigenschaften als Asparagin und verhält sich überhaupt in jeder Beziehung den ächten Amiden ähnlich. Dagegen werden alle chemischen Verhältnisse des Asparagins und der Asparaginsäure leicht erklärlich, wenn man, nach Kolbe's Vorgang, die letztere als Amidobernsteinsäure $= 2HO, C^8{}^{H^3}_{NH^2}O^6$, und das Asparagin als die Aminsäure der Amidobernsteinsäure auffasst, also als Amido-Succinaminsäure, d. h. als

Saures amidobernsteinsaures Ammoniumoxyd. — Amido-Succinaminsäure.



$$HO,\ NH^4O,\ C^8{}^{H^3}_{NH^2}O^6 \text{ minus } 2HO = HO(NH^2,\ C^8{}^{H^3}_{NH^2}O^5).$$

(Auch bei allen diesen Erörterungen, das chemische Verhalten der Bernsteinsäure betreffend, sind die ältern Atomwerthe der betreffenden chemischen Elemente beibehalten).

## 12. Santonin und Santoninsäure.



$$C^{30}H^{18}O^6 \text{ oder } C^{15}H^{18}O^3 = 246.$$

§ 168. Das Santonin, ist in den Blüthenköpfchen von *Artemisa Santonicum L.* u. a., dem sogenannten Wurmsamen, enthalten, und macht wesentlich dessen arzneilich wirksamen Bestandtheil aus. Santonin.

Behufs der Gewinnung werden 20 Gewichtstheile gröblich zerstossener sogenannter levantischer Wurmsamen in einem Destillirapparate mit der achtfachen Menge Wasser übergossen, darauf 1¼—1½ Gewichtstheile gebrannten Kalks, welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch gelöscht, zugemischt und destillirt, bis ungefähr die Hälfte des aufgegossenen Wassers zugleich mit dem ätherischen Oele übergegangen ist. Den Rückstand in der Blase giesst man auf ein Seihetuch von grober Leinwand, presst aus, und wiederholt mit dem Pressrückstande das Auskochen u. s. w. noch 1—2 mal, und zwar in offenem Gefässe, da alles ätherische Oel schon bei der ersten Behandlung überdestillirt ist. Die abgeseihten wässerigen Flüssigkeiten werden absetzen gelassen, dann möglichst klar abgegossen und darauf mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nach einigen Tagen ist das Santonin in Gestalt einer braunen schmierigen Masse abgeschieden. Man giesst ab, sammelt den Bodensatz auf ein leinenes Seihetuch, spült einige Male mit reinem Wasser ab und vertheilt ihn dann in etwas verdünntem Salmiakgeist, wodurch der grösste Theil des färbenden harzigen Körpers gelöst wird, das Santonin aber zurückbleibt. Dieses letztere wird abermals zunächst mit Wasser, darauf mit kaltem Weingeist gewaschen, und endlich in siedendem Weingeist gelöst, wo dann beim Erkalten reines Santonin auskrystallisirt. Die von den Krystallen abgegossene weingeistige Flüssigkeit wird aus dem Wasserbade zur Wiedergewinnung des Weingeistes abdestillirt, wobei noch etwas unreines Santonin gewonnen wird.

Das reine Santonin bildet kleine glänzende, abgeplattete, säulenförmige, farblose Krystalle, welche aber durch Einwirkung des Lichts gelblich werden, daher es auch vor solcher Einwirkung geschützt aufbewahrt werden muss. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, stärker die weingeistige Lösung. Beim Erhitzen auf Platinblech oder einem flachen Porcellanschälchen schmilzt es zunächst, verdampft zum Theil unzersetzt; die Dämpfe sind entzündlich und brennen mit stark russender Flamme. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich nicht, ebenso auch nicht durch Salpetersäure. In reinem Wasser ist es wenig löslich ($^1/_{5000}$), ertheilt demselben auch keine saure Reaction auf Lackmuspapier; von höchst concentrirtem Weingeist wird es in der Kälte in dem Verhältnisse von 1:43, in der Siedehitze von 1:3 gelöst; von Aether bedarf es in der Kälte 70—80 Th. zur Lösung, von Chloroform dagegen nur 4 Th. Wird zu der weingeistigen Lösung etwas conc. Kali- oder Natronlauge zugetröpfelt, so färbt sich die Flüssigkeit carminroth. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Einfluss auf die Löslichkeit des Santonins in Wasser, wodurch es sich zunächst wesentlich von den alkaloidischen Substanzen unterscheidet. Von wässerigen alkalischen Flüssigkeiten hingegen wird das Santonin in reichlicher Menge aufgenommen, wie schon aus der Eigenschaften.

obigen Bereitungsweise hervorgeht, daher auch die frühere Bezeichnung Santoninsäure, welche jedoch, nachdem O. Hesse eine wirkliche Santoninsäure kennen gelehrt, für das neutrale Santonin nicht mehr zulässig ist.

O. Hesse hat nämlich die sogenannten Santoninsalze, welche W. Heldt bereits 1847 dargestellt und beschrieben (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 68, S. 10 u. ff.), einer weiteren Prüfung unterworfen und ist zu dem Resultate gelangt, dass in diesen Verbindungen keineswegs unverändertes Santonin, sondern eine wirkliche Säure enthalten ist, welche unter dem Einflusse des Alkalis aus dem neutralen Santonin durch Assimiliation von 2 Molecülen Wasserelementen enstanden und als die wahre Santoninsäure zu betrachten ist. Diesem nach würde die Zusammensetzung dieser Säure im hydratischen Zustande der Formel HO, $C^{30}H^{19}O^{7}$, die des krystallwasserleeren Natronsalzes der Formel NaO, $C^{30}H^{19}O^{7}$ entsprechen. Diese Säure hat wenig Beständigkeit und geht, dem Einflusse der Base entzogen, leicht wieder in neutrales Santonin über. Doch gelingt es dieselbe zu isoliren, wenn man das Natronsalz in Wasser löst, die klare Lösung kalt mit reiner Salzsäure übersättigt und die dadurch milchig gewordene Flüssigkeit sogleich mit Aether ausschüttelt. Letzterer nimmt die frei gemachte Santoninsäure auf und setzt sie bald in körnigen Krystallen wieder ab. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wird die Säure in Gestalt weisser rhombischer Krystalle rein erhalten. Diese werden am Lichte nicht gelb, sind in kaltem Wasser wenig, doch reichlicher als das neutrale Santonin, löslich und ertheilen demselben stark saure Reaction. Wird der wässerigen Lösung etwas Schwefelsäure zugefügt, so findet nach kurzer Weile Abscheidung von neutralem Santonin statt (vgl. Bericht der Deutschen chem. Gesellsch. VI, S. 1280 u. ff.).

Eine stabilere Säure, jedoch von gleicher Zusammensetzung wie die vorhergehende, deren Bildung bereits von W. Havoslef in Christiania und später auch von Cannizaro und Sestini in Florenz nachgewiesen, und von dem Erstern mit dem Namen Santonsäure bezeichnet worden ist, entsteht, wenn man, unter Anwendung eines langhalsigen Kolbens, Santonin in heiss gesättigtstes Barytwasser einträgt, die Lösung durch 12 Stunden im Sieden erhält unter jeweiligem Nachgiessen von heissem Wasser, dann erkalten lässt, mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung dann verdunsten lässt. Diese Säure stimmt in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln mit der Santoninsäure von Hesse sehr nah überein, hält aber die aufgenommenen Wasserelemente so fest gebunden, dass es Cannizaro und Sestini nicht gelang, sie wieder in neutrales Santonin zurückzuführen (vgl. a. a. O. S. 1201 u. ff.).

Santonin-natron.

Das im Vorhergehenden erwähnte santoninsaure Natron (von Ph. Germ. 1872 unter dem Namen Natrum santonicum als officinelles Arzneimittel aufgenommen) hat, aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt, die Zusammensetzung: NaO, $C^{30}H^{19}O^{7}$ + 7 Aq. = 349 oder $[C^{15}H^{19}NaO^{4}]^{2}$ + 7 $H^{2}O$ = 698, welches letztere bei + 100° C. entweicht. Behufs seiner Darstellung wird Santonin in höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme aufgelöst, dann zu der Lösung von einer klaren Lösung von Aetznatron in Weingeist unter Umschütteln tropfenweise zugefügt, so lange als die anfangs entstehende rothe Färbung beim Umschütteln noch verschwindet, und darauf die Mischung mit dem doppelten Volum Aether gemengt. Nach längerer Zeit wird das abgeschiedene santoninsaure Natron in einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft trocken werden gelassen. Die weingeistige ätherische Mutterlauge wird aus dem Wasserbade einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei Aether und Weingeist für sich aufgefangen und später zu einer gleichen Operation benutzt werden können. Der im Destillirkolben zurückgebliebene Rückstand wird mit wenigem Wasser aufgenommen und die geringe Menge darin zurückgebliebenen Santonins durch verdünnte Essigsäure daraus ausgefällt. — Das auf diese Weise gewonnene Salz ist wasserfrei, kann aber durch Umkrystallisiren aus concentrirter wässeriger Lösung leicht in das wasserhaltige officinelle Präparat übergeführt werden. Dieses letztere bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle. Auf Platinblech oder in einem flachen Porcellanschälchen erhitzt, schmilzt es zunächst, färbt sich dann

schön soth und verkohlt endlich unter Entwickelung von Dämpfen, welche entzündet mit stark russender Flamme verbrennen, unter Zurücklassung einer kohligen Masse, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt. In Wasser ist es reichlich löslich; die Lösung reagirt alkalisch, wird durch Weingeist nicht getrübt, wohl aber beim Zusatz einer verdünnten Säure. Aether und Chloroform mit letzterer Mischung geschüttelt macht die Trübung verschwinden.

---

Santonins. Quecksilberoxydul.

Wird zu einer Lösung von 1 Theil santoninsaurem Natron in Wasser allmälig unter Umschütteln von der officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung so lange zugefügt, als noch dadurch eine weisse Fällung verursacht wird (man wird sehr nahe das Fünffache vom angewandten santoninsauren Natron bedürfen), so erhält man als Niederschlag santoninsaures Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum santonicum*) = $Hg^2O$, $C^{30}H^{19}O^7$ oder (wenn C = 12, O = 16, Hg = 200), $C^{15}H^{19}HgO^4$ = 463. Man sammelt den voluminösen Niederschlag in einem Filter, süsst mit destillirtem Wasser aus und lässt dann in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichts trocken werden. — Es stellt zerrieben ein weisses, geruchloses Pulver dar, welches, auf Platinblech erhitzt, zunächst schmilzt, dann verkohlt und endlich ohne allen Rückstand verbrennt. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, färbt sich beim Uebergiessen mit Kalkwasser schwarz, und liefert, nachdem es mit Wasser und dem vierten Theil seines Gewichts Kochsalz abgerieben worden, durch Abfiltriren eine Flüssigkeit, wovon etwas auf Platinblech eingetrocknet und dann behutsam weiter erhitzt, sich carminroth färbt, welche ferner durch einen Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure eine weisse Trübung erleidet, die durch Aether und ebenso durch Chloroform verschwindet. — Diese Verhältnisse sind vollkommen ausreichend zur Erkennung des betreffenden Präparats, wenn man es nicht selbst bereitet hat.

## 13. Gallusgerbsäure.

3HO, $C^{54}H^{19}O^{31}$ = 3HO, $\overline{Gt}$ oder $C^{27}H^{22}O^{17}$ = 618 (Strecker).

Vorkommen des Gerbstoffs.

§ 169. Die Gallus- oder Galläpfelgerbsäure (*Acidum gallotannicum*), gewöhnlich kurzweg Gerbsäure (*Acidum tannicum*) genannt, ist in reichlichster Menge in den sogenannten Galläpfeln enthalten und kann daraus auch am reinsten abgeschieden werden, daher der Name. Die wahren Galläpfel (*Gallae turcicae s. aegyptiacae*) sind krankhafte Auswüchse auf den Blattstielen und jüngeren Zweigen von *Quercus infectoria* u. a., welche nach dem vorgängigen Stiche der Gallwespe (*Cynips Quercus folii*), wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt, entstehen. Der Auswuchs umschliesst die Eier als eine schwammige, aufgedunsene Masse, erhärtet später und wird von den auskriechenden Insecten durchbohrt. Die Auswüchse, welche vor dem Auskriechen des Insects gesammelt werden, daher nicht durchbohrt sind, sind am reichsten an Gerbstoff (bis 65 %). — Die sogenannten chinesischen Galläpfel (*Gallae sinenses*), welche weit grösser sind, überhaupt in der Form mit den ächten Galläpfeln keine Aehnlichkeit haben, sollen von dem Stich einer Art Blattlaus (*Aphis*) auf einem Sumach (*Rhus semialata*) entstehen und enthalten wohl an 70 % von derselben Gerbsäure. Diese letztere findet sich auch im Sumach (Schmack), die getrockneten und dann gemahlenen Blätter, jüngeren Zweige und Blüthenstiele von *Rhus coriaria*, und in geringer Menge auch im grünen Thee.

Galläpfel-Gerbsäure.

Bereitung und

Behufs Darstellung von Gallusgerbsäure in kleinem Maassstabe wird ein sogenannter Verdrängungstrichter (Fig. 100), dessen untere Oeffnung innerhalb zunächst mit etwas Baumwolle und darüber durch etwas sehr grobes Glaspulver lose verschlossen ist, mit nicht allzufeinem Pulver von türkischen oder auch chinesischen Galläpfeln, welches man vorher mit etwas ebenfalls nicht allzufeinem Glaspulver gemengt, bis zu $2/3$ angefüllt, der Trichter lose auf die Flasche aufgesetzt, schliesslich mit offic. Aether, welcher über Wasser gestanden, daher mit letzterem gesättigt ist, vollgefüllt und mit dem Stöpsel nur lose verschlossen. Sobald der Aether das Pulver vollständig durchdrungen, wird der Trichter mit demselben Aether nachgefüllt und beide Oeffnungen werden nun dicht verschlossen. Nach etwa 24 Stunden werden beide Oeffnungen durch Dazwischenschieben von zusammengefalteten Papierstreifen etwas gelüftet, worauf das Abtropfen beginnt. Sobald dieses aufgehört, wird nochmals von demselben Aether aufgegossen, abermals durchfliessen gelassen und in gleicher Weise noch 1—2 mal verfahren. In der Flasche haben sich schliesslich zwei Flüssigkeitsschichten angesammelt: eine untere syrupige, welche eine sehr concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser und eine aufschwimmende dünnflüssige, wesentlich aus wasserfreiem Aether bestehend, worin nur wenig Gerbsäure, aber die anderweitigen in Aether löslichen Bestandtheile der Galläpfel (so Harz, Fett, Chlorophyll und etwas Gallussäure) sich vorfinden. Diese obere Flüssigkeit wird abgegossen, die untere noch einige Male mit etwas Aether abgewaschen, darauf in einer flachen Schaale im Dampfbade zuletzt unter Umrühren zur Trockene verdunstet und schliesslich zu Pulver zerrieben. — Die vereinigten dünnen ätherischen Flüssigkeiten werden im Wasserbade aus dem Mitscherlich'schen Destillirapparate (vgl. S. 70) abdestillirt und der wiedergewonnene Aether zu einer nächsten Operation aufbewahrt und benutzt.

Fig. 100.



Eigenschaften.

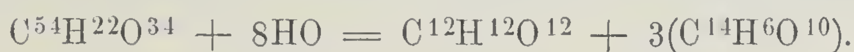
Die in vorstehender Weise gewonnene Gerbsäure stellt ein amorphes, fast farbloses Pulver dar, wovon eine kleine Probe auf Platinblech über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, zunächst schmilzt, sich aufbläht, leicht Feuer fängt, schliesslich ohne erheblichen Rückstand verbrennt. Es ist löslich in Wasser, Weingeist, nicht in reinem, wohl aber in weingeisthaltigem Aether (daher auch die weingeistige Lösung beim Zusatze eines gleichen Volums Aether nicht getrübt werden darf) und in Essigäther, welcher letztere die Säure auch der wässerigen Lösung entzieht. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ätherischen und fetten Oelen ist Gerbsäure unlöslich. — Die wässerige Lösung schmeckt im höchstem Grade zusammenziehend, röthet Lackmus, färbt sich an der Luft unter Absorption von Sauerstoff dunkel und zwar besonders rasch nach vorgängigem Zusatze eines Alkalis. Wird die weingeistige Lösung tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von Aetzkali in Weingeist versetzt, so entsteht ein Niederschlag von gerbsaurem Kali, welches nach dem Trocknen weiss und krystallinisch erscheint, in Wasser gelöst aber ebenfalls sich bräunt und zersetzt. — Kochsalz der wässerigen Gerbsäurelösung bis zur Sättigung zugesetzt, fällt die Säure fast vollständig aus in Gestalt einer hellgelben klebrigen Masse. Aehnlich verhalten sich Mineralsäuren. — Giebt man von einer wässerigen Lösung der Gerbsäure zu einer in Ueberschuss vorhandenen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht keine blaue

Färbung, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt wird; verfährt man aber umgekehrt, so erhält man einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyduloxyd. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure farblos. Eine Auflösung von basischessigsaurem Bleioxyd erzeugt mit Gerbsäurelösung einen Niederschlag von überbasischem gerbsaurem Bleioxyd, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $= 9PbO,C^{54}H^{19}O^{31}$ entstpricht (Strecker). Mit Brechweinsteinlösung zusammengebracht, entsteht ein weisser gelatinöser Niederschlag. Noch viele andere Metalloxyde und ebenso die meisten Alkaloide werden aus ihren wässerigen Salzlösungen durch Gerbsäurelösung in Form von gerbsauren Verbindungen gefällt. Auch Stärke-, Eiweiss- und Leimlösung werden durch Gerbsäure gefällt. Ist in letzterem Falle die Leimlösung in Ueberschuss, so verschwindet der Niederschlag beim Erwärmen. Ein Stück gereinigte thierische Haut in eine Auflösung von Gerbsäure gelegt, entzieht der Flüssigkeit alle Säure, so dass sie beim Zusatz von Eisenoxydlösung klar und farblos bleibt. Man benutzt dieses letztere Verhalten zur Prüfung der Gerbsäure auf ihre Reinheit, und ebenso zur Erkennung gleichzeitig vorhandener Gallussäure.

---

**Ueberführung der Gerbsäure in Gallussäure.**

§ 170. Beim Kochen mit verdünnter (1 : 8) Schwefelsäure oder Salzsäure (1 : 3) verhält sich die Gerbsäure wie ein Glycosid, sie zerfällt unter Theilnahme von Wasserelementen in Zucker und eine einfachere Säure (Gallussäure $= C^{14}H^{6}O^{10}$), welche beim Erkalten auskrystallisirt, nämlich:



$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = C^{12}H^{12}O^{12} + 3(C^{14}H^{6}O^{10}).$$

Dieselbe Umwandlung findet auch statt, wenn eine wässerige Gerbsäurelösung oder unmittelbar ein wässeriger Aufguss von Galläpfeln in offenen Gefässen bei einer mittleren Temperatur sich selbst überlassen wird. Unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft wird die zuckerliefernde Substanz oxydirt (daher auch die Entwickelung von Kohlensäure) und die Gallussäure, welche im kalten Wasser wenig löslich ist, scheidet sich krystallinisch ab. Hierauf gründete sich die ursprüngliche von Scheele (dem Entdecker der Gallussäure, *Sal essentiale Gallarum*) angegebene Bereitungsweise dieser Säure.

Grobgepulverte Galläpfel werden in einem Topfe mit der achtfachen Menge Wassers übergossen und unter öfterem Umrühren mehrere Tage kalt digerirt. Darauf wird die Flüssigkeit abgeseiht, der Rückstand ausgepresst, die Flüssigkeit absetzen gelassen, in das wieder gereinigte Gefäss klar abgegossen, zuletzt abfiltrirt. Der Topf wird dann mit Papier bedeckt und an einem mittelwarmen (20—25°) Orte durch 6—8 Wochen sich selbst überlassen, währenddem die Flüssigkeit bedeutend verdunstet und sich allmälig mit einer dicken Schimmelhaut bedeckt. Das Ganze wird dann auf ein Seihetuch gegossen, nach Abfluss des Flüssigen der Rückstand auf dem Tuche mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, gepresst und der Pressrückstand getrocknet. Die also gewonnene rohe Gallussäure wird in heissem Weingeist gelöst, wobei die gleichzeitig entstandene und beigemengte Ellagsäure zurückbleibt, die Lösung filtrirt und krystallisiren gelassen; durch nochmaliges Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisirenlassen wird sie vollkommen rein erhalten.

Die Gallussäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen seidenglänzenden Nadeln mit 2 Aeq. Krystallwasser, welches etwas über

$100^0$ fortgeht, und 1 Aeq. basischem Wasser, welches durch Basen ersetzbar ist, und es ergiebt sich somit für dieselbe als nächste rationelle Formel: $HO,C^{14}H^5O^9$ 2 Aq. oder $C^7H^6O^5 + H^2O = 188$. Sie schmeckt herb säuerlich, ist in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich. Die wässerige Lösung fällt Stärke-, Eiweiss- und Leimlösung nicht, ebenso auch nicht die Lösung der Salze der Alkaloide, wohl aber die Lösung der Eisenoxydsalze, und zwar ganz in ähnlicher Weise wie die Gerbsäure. Sie ist eine schwache Säure, verbindet sich mit den meisten Basen in bestimmten Verhältnissen zu gallussauren Salzen, doch unterliegt die Säure in denselben sehr leicht der Zersetzung. Besonders sind die Salze mit alkalischer Basis, wenn sie mit Wasser und Luft in Berührung sich befinden, in dieser Beziehung ausgezeichnet. Es wird sehr rasch Sauerstoff absorbirt, die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich, zuletzt ganz braun, unter Bildung von Tannomelansäure.

Die im Vorhergehenden gegebene Anschauungsweise von der chemischen Constitution der Gallusgerbsäure und deren Beziehung zur Gallussäure sind von A. Strecker aus den Ergebnissen seiner zahlreichen Versuche über den Gegenstand abgeleitet. Neuere Untersuchungen von Löwe, H. Schiff u. A. haben jedoch zu andern Folgerungen geführt. So folgert Schiff aus den von ihm gewonnenen Resultaten, dass Glycose oder überhaupt ein Glycogen keineswegs ein integrirender Bestandtheil der Gallusgerbsäure sei, vielmehr nur ein anhaftender, von welchem sie durch wiederholte Behandlung zunächst mit geringer, dann mit grösserer Menge wasserhaltigen Aethers fast gänzlich befreit werden könne, ohne dadurch irgend welche wesentliche Veränderung in der chemischen Reaction zu erleiden. Nach H. Schiff verhält sich die reine Gallusgerbsäure ganz einfach als das Anhydrid der Gallussäure, und in der That ist es auch demselben gelungen, letztere durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid ($P^{O^2}_{Cl^3}$) in einen Körper überzuführen, welcher in allen Beziehungen mit der reinen Gallusgerbsäure übereinstimmt und auch anderseits wiederum in Gallussäure, woraus derselbe entstanden, zurückgeführt werden kann. Schiff betrachtet und bezeichnet die reine Gallusgerbsäure als Digallussäure, d. h. als Gallussäure, deren Hydratwasser durch ein Molecül anhydrischer Gallussäure substituirt ist. Sei also das Gallussäurehydrat $= HO,C^{14}H^5O^9$ oder $HO,\bar{G}ll$, so sei Digallussäure $\bar{G}ll,C^{14}H^5O^9$ oder $C^{28}H^{10}O^{18}$, was theoretisch 52,22 Proc. Kohlenstoff und 3,10 Proc. Wasserstoff voraussetzt. Schiff erhielt als Mittel von zwei Analysen 52% Kohlenstoff und 3,95% Wasserstoff (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. 1871. S. 231 u. Zeitschr. f. anal. Chemie XI, S. 365 u. ff.).

Bei weiterer Fortsetzung seiner Versuche hat Schiff ferner gefunden, dass die Ueberführung der Gallussäure in Gallusgerbsäure auch durch Arsensäure bewirkt werden könne. Kocht man nämlich eine Lösung von Gallussäure in Wasser oder Weingeist mit einem verhältnissmässig geringen Zusatze von Arsensäure, so wird die Gallussäure einfach in Gallusgerbsäure umgewandelt, ohne dass dabei arsenige Säure gebildet werde. Man könne auf diese Weise sehr leicht reine Gallusgerbsäure darstellen (Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1871, S. 967, ferner Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 170, S. 43 u. ff.).

---

Pyrogallussäure. Wird Gallussäure mit dem doppelten Gewichte groben Glas- oder Bimsteinpulvers gemengt in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage im Oelbade bis 200—210° C. erhitzt und währenddem ein rascher Strom Kohlensäuregases hindurchgeleitet, so zerfällt die Säure gerade auf in Kohlensäure und Pyrogallussäure (nämlich: $C^{14}H^6O^{10} = 2CO^2 + C^{12}H^6O^6$), welche in der Vorlage zu weissen glänzenden Lamellen und Nadeln sich verdichtet. Wird die Erhitzung rasch bis auf 240—250° gesteigert, so tritt neben Kohlensäure auch Wasser auf und die Gallussäure geht grössten Theils in Metagallussäure oder Melan-

gallussäure ($C^{12}H^{4}O^{4}$) über, welche als eine schwarze, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Masse in der Retorte zurückbleibt. — Auch die Gallusgerbsäure giebt bei trockener Erhitzung Pyrogallussäure, gleichzeitig aber noch anderweitige brenzliche Producte.

Die Pyrogallussäure ist in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht löslich; die wässerige Lösung ist frisch bereitet farblos, schmeckt bitter, röthet nicht Lackmus, reducirt die edelen Metalle aus ihren Auflösungen, färbt Eisenoxydullösung schwarzblau, Eisenoxydlösung roth, färbt sich an der Luft allmälig braun, und noch viel rascher, wenn ein Alkali zugesetzt wird, wobei Sauerstoffabsorption stattfindet, weshalb man sie auch zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen anwendet. Ausserdem wird die Pyrogallussäure wie die Gallussäure vielfach in der Photographie benutzt.

---

§ 171. An die Gallusgerbsäure oder den Gallusgerbstoff schliessen sich noch einige andere Gerbstoffarten, welche wesentliche Bestandtheile officineller Droguen sind, nämlich:

## Eichengerbstoff.

Eichengerbstoff.

In der Eichenrinde, in der Kunstsprache Lohe genannt, welche wesentlich zur Lederfabrikation verwendet wird, ist ein Gerbstoff (Eichengerbstoff) enthalten, welcher zwar viel Uebereinstimmendes mit dem Galläpfelgerbstoff zeigt, früher auch als damit identisch betrachtet wurde, sich aber davon zunächst darin unterscheidet, dass er unter den oben angegebenen Verhältnissen weder Gallussäure noch Brenzgallussäure liefert. Weiteres über seine näheren chemischen Eigenthümlichkeiten ist indess zur Zeit noch nicht bekannt. — Aehnlich verhält es sich mit den Gerbstoffarten, welche in manchen anderen Rinden und Pflanzentheilen sich vorfinden, die behufs der Gerberei als Surrogate der Eichenrinde vorgeschlagen oder auch bereits in Anwendung gekommen sind, so besonders die Rinde mehrerer Pinusarten (*Pinus Larix, canadensis, sylvestris, maritima, picea*), deren Gerbstoff die Eisenoxydsalze Anfangs blauschwarz, dann dunkelgrün niederschlägt, die Brechweinsteinlösung aber nicht fällt, u. a.

## Catechugerbstoff.

Catechugerbstoff.

Catechu, fälschlich auch japanische Erde, *Terra japonica*, nennt man ein in Ostindien durch Auskochen der Früchte, Zweige und anderer Theile verschiedener gerbstoffreicher Gewächse (*Acacia s. Mimosa Catechu, Nauclea Gambir* u. a.) bereitetes und an der Luft erhärtetes Extract, wovon man besonders zwei Sorten, Bombay-Catechu und Gambir-Catechu, unterscheidet. Das Bombay-Catechu kommt in ungleich grossen und regelmässigen, meistens quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit den Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmässig fettglänzend, von lederbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der Geschmack ist zusammenziehend, bitterlich und hintennach süsslich. Das Gambir-Catechu kommt in kleinen würfeligen, ½—1½ Zoll dicken Stücken vor, welche trocken, ziemlich fest, doch leicht zerreiblich und so leicht sind, dass sie anfangs auf Wasser schwimmen. Aussen ist es braun, im Innern aber gleichförmig gelb bis zimmtbraun. — Vom kalten Wasser wird das Catechu nur zum geringsten Theile, vom kochenden aber und vom Weingeist fast vollständig mit braunrother Farbe aufgenommen. Die Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt.

Catechusäure geht in Catechugerbstoff über.

Beide Arten von Catechu bestehen im Wesentlichen aus zwei Stoffen, nämlich aus einer krystallisirbaren Säure, Catechusäure (Catechin), welche den Leim nicht fällt, und einem nicht krystallisirbaren Gerbstoffe. Der letztere wird von kaltem Wasser leicht, die erstere wenig gelöst, in Aether sind beide löslich. Beide stehen zu einander nicht in gleicher Beziehung wie Gallussäure und Gallusgerb-

stoff, vielmehr in umgekehrter, wie die neueste Untersuchung von Neubauer ergeben. Eine wässerige Lösung der Catechusäure, welche, wie schon erwähnt, den Leim nicht fällt, erlangt nämlich diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit mit der Luft in Berührung gelassen oder erwärmt wird, wobei sie sich gleichzeitig braun färbt. Es ist also der Catechugerbstoff ein Umwandelungsproduct der Catechusäure. Der Catechugerbstoff geht dann durch Sauerstoffabsorption, welche besonders durch die Gegenwart von Alkalien sehr begünstigt wird, in Rubin- und Japonsäure über, welche sich zum Catechugerbstoff wie das Chinaroth zum Chinagerbstoff verhalten. — Der trockenen Destillation unterworfen liefert der Catechugerbstoff und eben so die Catechusäure die Brenzcatechusäure (Brenzcatechin), welche in breiten glänzenden Blättchen sublimirt.

## Kinogerbstoff.

Kino. Kino, fälschlich auch Kinogummi, wird eine officinelle Drogue genannt, welche in ähnlicher Weise wie das Catechu gewonnen wird. Es ist nämlich der eingetrocknete Auszug verschiedener Theile mehrerer zur Familie der Papilionaceen gehörender Gewächse, nämlich von *Coccoloba uvifera* (westindisches Kino), von *Pterocarpus erinaceus* (afrikanisches Kino), *Pterocarpus Marsupium* (ostindisches oder malabarisches Kino), von *Eucalyptus resinifera* (neuholländisches Kino). Im europäischen Handel kommt gegenwärtig vorzugsweise das ostindische Kino vor. Es bildet kleine, eckige, scharfkantige, glänzende, schwarzrothbraune, in dünnen Splittern rubinroth durchscheinende, spröde, ein schön braunrothes Pulver gebende, geruchlose Stücke, welche rein zusammenziehend und zuletzt süsslich schmecken, den Speichel violett färben, sich in kaltem Wasser etwa zur Hälfte, in kochendem und in Weingeist fast vollständig lösen. Die wässerige Lösung röthet Lackmus, wird durch Eisenoxydsalze schwarzgrün gefällt. Der darin enthaltene Gerbstoff soll aber, nach Hennig, mit dem Galläpfelgerbstoff identisch sein, lässt sich aber sehr schwierig frei von dem Nebenbestandtheil darstellen.

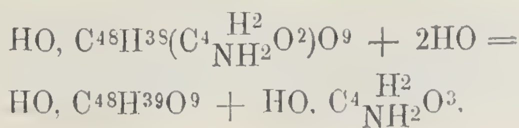
## Kaffeegerbstoff.

Kaffeegerbstoff und Kaffeesäure. Dieser durch sein eigenthümliches Verhalten an der Luft ausgezeichnete Gerbstoff findet sich ausser in den Kaffeebohnen (daher der Name), auch im Paraguaythee und in der Caincawurzel. Behufs der Gewinnung werden die zerstossenen ungerösteten Kaffeebohnen mit Weingeist ausgekocht, der filtrirte weingeistige Auszug wird mit dem doppelten Volum Wasser vermischt und mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit möglichst bei Ausschluss der Luft verdunstet. Er stellt eine gummiartige Masse dar, schmeckt säuerlich zusammenziehend, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blutrother Farbe aufgenommen. Die wässigere Lösung giebt mit Bleisalzen einen gelben, mit Eisensalzen einen grünen Niederschlag; sie wird an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff grün (daher auch der Name Chlorogensäure), und zwar besonders schnell, wenn vorher ein Alkali zugesetzt worden. Es entsteht Viridinsäure (Kaffeesäure). Um diese isolirt zu erhalten, wird die wässerige Lösung des Kaffeegerbstoffes mit Ammoniak versetzt; sobald die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit dunkelblaugrün geworden, setzt man aufgelöstes essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch ein blauer Niederschlag von viridinsaurem Bleioxyd entsteht, welchen man durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen eine amorphe braune Masse, welche von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst wird. — Die Kaffeegerbsäure findet sich in den Kaffeebohnen als Doppelsalz in Verbindung mit Kali und Kaffein (chlorogensaures Kaffein-Kali) vor.

## 14. Gallensäure.

§ 172. Die Ochsengalle ist eine von der Leber abgesonderte bräunlich-olivenfarbene oder auch gelbgrüne dicklich zähe Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmen Geruche und süsslichbitterm widerlichen Gemacke, welche durchgeseiht und im Wasserbade bis zur Extractdicke verdunstet das ehemals unter dem Namen *Fel Tauri inspissatum* bekannte officinelle Präparat liefert. Diese eingedickte Ochsengalle ist, wenn zu deren Bereitung vollkommen frische Gallenflüssigkeit angewandt wurde, im Wesentlichen ein Gemenge aus wenig Gallenfett, Gallenschleim, Gallenfarbstoffen und zwei Salzen, deren gemeinschaftliche Base Natron und deren saure Bestandtheile zwei verschiedene Säuren sind, welche Cholsäure und Choleinsäure genannt werden. Wird aber die frische Ochsengalle zunächst mit ihrem gleichen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes vermischt, so wird dadurch der Schleim abgeschieden. Von der abfiltrirten Flüssigkeit wird aus einem weiten Setzkolben mit kurzem Halse im Wasser- oder Chlorcalciumbade der Weingeist abdestillirt (das Destillat wird zu gleichem Zwecke aufbewahrt) und der wässerige Rückstand mit kalkfreier thierischer Kohle (vgl. 184) digerirt. Hiedurch werden die Farbstoffe beseitigt, und die durch ein zuvor genässtes Filter abermals abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade eine nur wenig gelblich gefärbte pulverisirbare weisse Masse (*Fel Tauri depuratum siccum*), welche fast allein aus den beiden eben genannten Salzen besteht, und wegen der Hygroskopität in mit gut schliessenden Korkstöpseln verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Die Säuren der Galle.

Behufs der Trennung und Isolirung beider Säuren wird das Salzgemenge in Wasser gelöst und die Lösung successiv zunächst mit einer Auflösung von neutralem und darauf basischem essigsauren Bleioxyd gefällt. Der erstere Niederschlag ist cholsaures, der letztere choleinsaures Bleioxyd, aus welchen beiden mittelst Schwefelwasserstoffs die Säuren abgeschieden werden können. Die Cholsäure ist in Wasser wenig (1 : 300), die Choleinsäure reichlich löslich. Beide Säuren sind substituirte Säuren, welche als nächsten Träger der Sauerheit einen und denselben sauren Körper, aber ein verschiedenes Substituens enthalten. Dieser gemeinschaftliche saure Körper ist Cholalsäure genannt worden und wird isolirt erhalten, indem man das oben erwähnte Gemenge aus cholsaurem und choleinsaurem Natron in Wasser löst, längere Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht und die Mischung dann mit Salzsäure übersättigt. Die Cholalsäure scheidet sich als weiche Masse ab, die nach einiger Zeit erhärtet und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist und Aether, krystallisirt aus diesen Lösungen in geraden luftbeständigen Säulen, schmeckt süsslichbitter, ist leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten und wird daraus durch Säuren als eine weiche harzähnliche Masse gefällt, die sich nach einiger Zeit zu einem Haufwerke von Krystallen umgestaltet. Die elementare Zusammensetzung der Cholalsäure entspricht zunächst der empirischen Formel $HO, C^{48}H^{39}O^{9}$ oder $C^{24}H^{40}O^{5} = 408$. In der Cholsäure ist 1 Aequiv. Wasserstoff von der Cholalsäure durch ein als Amidacetoxyl $= C^{4}{}^{H^2}_{NH^2}O^{2}$ oder $C^{2}{}^{H^2}_{NH^2}O$ aufzufassendes complexes Molecül substituirt, und es scheidet sich letzteres bei Behandlung der Cholsäure mit überschüssigem Alkali in der Siedehitze unter Theilnahme von 2 Molecülen Wasser in der Form von Glycocoll (Amidoessigsäure, Amidacetoxylsäure) aus, nämlich: Cholalsäure.



$$HO, C^{48}H^{38}(C^{4}{}^{H^2}_{NH^2}O^{2})O^{9} + 2HO =$$
$$HO, C^{48}H^{39}O^{9} + HO, C^{4}{}^{H^2}_{NH^2}O^{3}.$$

Glyco- und Taurocholalsäure.

Die Cholsäure wird daher auch Glycocholalsäure genannt. In der Choleinsäure ist das Substituens ein schwefelhaltiges Molecül und wandelt sich bei der durch chemische Agentien (Alkalien, Mineralsäuren, Fermente) veranlassten Spaltung der Choleinsäure ebenfalls unter Mitwirkung von 2 Molecülen Wasser in die unter dem Namen Taurin bekannte Substanz um. Daher auch der Name Taurocholalsäure für Choleinsäure. Die elementare Zusammensetzung des Taurins entspricht den Verhältnissen $C^4H^7NS^2O^6$ oder $C^2H^7NSO^3$. Es ist isomer mit zweifach-schwefeligsaurem Acetaldehyd-Ammoniak ($C^4H^4O^2, NH^32SO^2$), und verhält sich beim Eindampfen mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in der That genau so wie in Bezug auf letztere Verbindung unter solchen Verhältnissen *a priori* erwartet werden kann. Es tritt bei einem gewissen Zeitpunkt Entwickelung von Wasserstoffgas und von Ammoniakgas ein, und lässt man, sobald diese letztere aufgehört, erkalten und untersucht den Rückstand, so findet man darin essigsaures und schwefeligsaures Kali. Nichtsdestoweniger sind aber beide Körper durchaus nicht identisch, und zeigen in ihrem übrigen Verhalten ganz abweichende Verhältnisse. Das Taurin bildet leicht grosse, säulenförmige, farblose, durchsichtige Krystalle, schmilzt in der Wärme und kann bis 240° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, ist in Weingeist und Aether nicht löslich, löslich in 15 Th. Wasser; diese Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und fast auch geschmacklos, verdünnte Säuren entwickeln daraus keine schwefelige Säure, Alkalien kein Ammoniak, reducirt nicht Silberoxyd. Zweifach-schwefeligsaures Acetaldehyd-Ammoniak verhält sich mehrentheils entgegengesetzt.

Taurin und dessen Isomere.

Mit Taurin isomer, aber auch metamer ist ausserdem noch das Isäthionamid, welches entsteht, wenn isäthionsaures Ammon ($NH^4O, C^4H^5S^2O^7$ oder $NH^4O, C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^2H^3}O\,2SO^3$) allmälig bis auf 200° C. erwärmt und dabei längere Zeit erhalten wird. Es entweichen gegen 10—12% Wasser (= 2 Aeq.) und der Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser und Krystallisirenlassen der wässerigen Lösung Krystalle von Taurin. Es verhalten sich somit Isäthionamid und Taurin zu einander wie Carbamid zu Harnstoff, auch werden beide durch salpeterige Säure in Isäthionsäure übergeführt. Das mit dem isäthionsauren Ammon isomere (heteromere) ätherschwefelsaure Ammon oder schwefelsaure Aethyloxyd-Ammon ($AeO, NH^4O\,2SO^3$) liefert bei gleicher Behandlung kein Taurin, da es schon unter 110° C. sich zu zersetzen beginnt unter Ausgabe von Weingeist, Aether und Weinöl. Das Taurin kann, dem Urethan (carbaminsaures Aethyloxyd = $AeO, (NH^2CO)CO^2$) entsprechend, als sulfaminsaures Aethyloxyd = $AeO,(NH^2SO^2,SO^3)$ oder auch, der obigen Zersetzungsweise durch Kalihydrat entsprechend, als Aether-Schwefeligsäure ($AeOHO2SO^2$), in deren Aethyl 1 At. Wasserstoff durch 1 Molecül Amid ($NH^2$) substituirt ist, also $= C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{NH^2}O, HO\,2SO^2$, aufgefasst werden, und das Substituens in der Taurocholalsäure wäre im letzteren Falle Schwefeligsäureäther ($C^4H^5O, SO^2$), in dessen Aethyloxyd 1 At. Wasserstoff durch Schwefeligsäureamid ($NH^2, SO$ oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{SO}$) vertreten ist, also $= C^4\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{(NH^2,\ SO)}O, SO^2$.

Reaction auf Cholalsäure und Galle überhaupt.

Cholalsäure, sowohl rein, als auch in dem Zustande, in welchem sie in der Galle enthalten ist, mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure und etwas Zucker im Wasserbade gelinde erwärmt, färbt sich violettroth (Pettenkofer'sche Probe vgl. S. 203).

---

Gallefarbstoff.

Die Cholsäure und die Choleinsäure sind beide farblos. Die Galle selbst ist grünlichbraun gefärbt; sie verdankt diese Farbe einem eigenthümlichen Farbstoffe, dem Gallenbraun (Bilifulvin, Biliphäin). Dieser Farbstoff ist im frischen Zustande durch sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure charakterisirt. Versetzt man nämlich eine Lösung desselben in einem Kelchglase mit starker Salpetersäure tropfenweis und ohne umzuschütteln, so bildet sich im untern Theile der Flüssigkeit eine Zone, die durch Grün, Blau und Violett ins Rothe übergeht, dann aber schmutziggelb wird. Dieser Farbstoff bildet zuweilen in der Gallenblase Concretionen, welche die genannten Reactionen zeigen, oder auch nicht. Mehrentheils werden aber die sogenannten Gallensteine wesentlich von einer eigenthümlichen

unverseifbaren Fettsubstanz ausgemacht, welche Cholesterin (Gallentalg) genannt wird und deren elementare Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{52}H^{44}O^{2}$ 2 Aq. oder $C^{26}H^{44}O + H^{2}O = 390$ entspricht. Aus Chloroform krystallisirt es wasserfrei aus, ebenso aus Steinöl. Es schmilzt bei 145⁰ unter Verlust des Krystallwassers und destillirt bei 360⁰ unverändert über; es ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist und besonders reichlich in Aether. Löst man einige Centigr. Cholesterin in etwa 2 K.C. Chloroform auf, setzt dann das gleiche Volum conc. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um, so färbt sich die Lösung schnell blutroth, dann kirschroth bis purpurn, und diese Farbe hält sich tagelang unverändert (E. Salkowski). Gallensteine.

Eine Art von Gallenconcrementen scheinen auch die sogenannten orientalischen Bezoare zu sein, denn sie werden zum Theil von einer der Cholalsäure sehr nahe stehenden Säure ausgemacht, welche den Namen Lithofellinsäure erhalten hat, in Betreff der elementaren Zusammensetzung den Verhältnissen $HO, C^{40}H^{35}O^{7}$ oder $C^{20}H^{36}O^{4}$ entspricht und mit Schwefelsäure und Zucker dieselbe Reaction wie die Gallensäure darbietet. Andere Bezoare bestehen wesentlich aus Ellagsäure, einem Umwandelungsproducte der Gallusgerbsäure, und sind Darmconcretionen mancher pflanzenfressenden Thiere, besonders der persischen wilden Ziegen. Die sogenannten deutschen Bezoare, ehemals unter dem Namen *Aegagopilae* officinell stammen von der gemeinen Gemse ab, und bestehen meistens aus verfilzten Pflanzenfasern und Thierhaaren, welche mit einem lederartigen Ueberzuge von getrocknetem Schleime überdeckt sind.

## 14. Stickstoff.

### N = 14.

§ 173. Der Stickstoff, welcher die materielle Grundlage eines der Hauptgemengtheile der atmosphärischen Luft, des Stickstoffgases oder Stickgases, bildet, wurde 1772 von Rutherford, 1774 und 1775 von Scheele und Lavoisier als ein Körper eigener Art erkannt und mit verschiedenen Namen (phlogistisirte Luft, verdorbene Luft) belegt. Bei der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur gab Lavoisier demselben den Namen Azot (aus dem Griechischen entlehnt von *α privativum* und ζωή, Leben), welchen Hermbstädt, der deutsche Uebersetzer von Lavoisier's Fundamentalwerke, durch Stickstoff wiedergab, weil das atmosphärische Stickstoffgas an der das Athmen unterhaltenden Function der atmosphärischen Luft nicht allein keinen Antheil nimmt, sondern für sich allein sogar das Leben erstickt. Der Name ist aber nicht gut gewählt, denn er drückt etwas aus, was nicht gerade diese Luft allein, sondern auch jede andere, die nicht Sauerstoffgas ist, auszeichnet. Nur die Sauerstoffluft ist in gewisser Verdünnung dauernd zur Unterhaltung des Athmens tauglich. Man nennt daher auch im gewöhnlichen Leben jede zum Athmen untaugliche Luft Stickluft, gleichviel ob sie Stickstoff allein oder ein anderes Substrat enthält. Besser ist der ebenfalls übliche Name Nitrogen, d. h. salpetererzeugender Stoff; denn es ist in der That eine ausschliessliche Eigenthümlichkeit des Stickstoffs, in chemischer Verbindung mit Sauerstoff die Säure, welche im Salpeter enthalten ist, die Salpetersäure, zu erzeugen. Von diesem Namen ist auch das chemische Zeichen des Stickstoffs (N) hergenommen. Entdeckung des Stickstoffs.

In freiem Zustande ist der Stickstoff immer luftförmig und führt den Namen Stickstoffgas oder Stickgas. Das Stickgas ist farb-, geruch- und geschmacklos, wenig leichter als atmosphärische Luft (in dem Verhältnisse

von 0,97137:1), weder brennbar noch verbrennend, weder durch saure, noch durch alkalische Flüssigkeiten absorbirbar (100 Vol. reines Wasser absorbiren unter 0,76 m Luftdrucke bis 0° 2,035, bis + 10°C. 1,607, bis + 15°C. 1,477 Vol.). Es bleibt mehrentheils zurück, wenn durch irgend ein Mittel der Luft, von der es 79 Volumprocente ausmacht, der Sauerstoff entzogen wird, denn nur wenige Körper (z. B. Kohlenstoff unter Mitwirkung von Kalium, ferner Bor und Titan) sind fähig, den atmosphärischen Stickstoff chemisch zu binden. Vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 124, S. 1 u. ff.

Wirksamkeit des atmosphärischen Stickgases.

Obgleich das atmosphärische Stickgas, wie gesagt, nur an wenigen der in der atmosphärischen Luft vor sich gehenden chemischen Processe einen directen Antheil nimmt, so ist doch nichtsdestoweniger sein Dasein in vielen Beziehungen von höchster Wichtigkeit und zur Erhaltung des gegenwärtigen Zustandes der Dinge auf der Erde unerlässlich. Bestände die atmosphärische Luft aus Sauerstoffgas allein, so wäre an eine Regulirung des Feuers nicht zu denken und eine einmal ausgebrochene Feuersbrunst unauslöschbar. Ebenso wäre das Leben in einer solchen Luft für die Dauer nicht möglich. Der Lebensact würde in einem solchen Grade sich steigern, dass die Werkstätte des Lebens, der thierische Körper, sehr bald der Vernichtung anheimfallen müsste. Das Stickgas dient gleichsam als Dämpfer und könnte in dieser Beziesung durch kein anderes Gas ersetzt werden. Ausserdem ist auch das Stickgas wirksam durch sein Gewicht, folglich durch den wesentlichen Antheil, den es am atmosphärischen Drucke nimmt, welcher für den Fortbestand des gegenwärtigen Zustandes der Dinge so höchst wichtig ist.

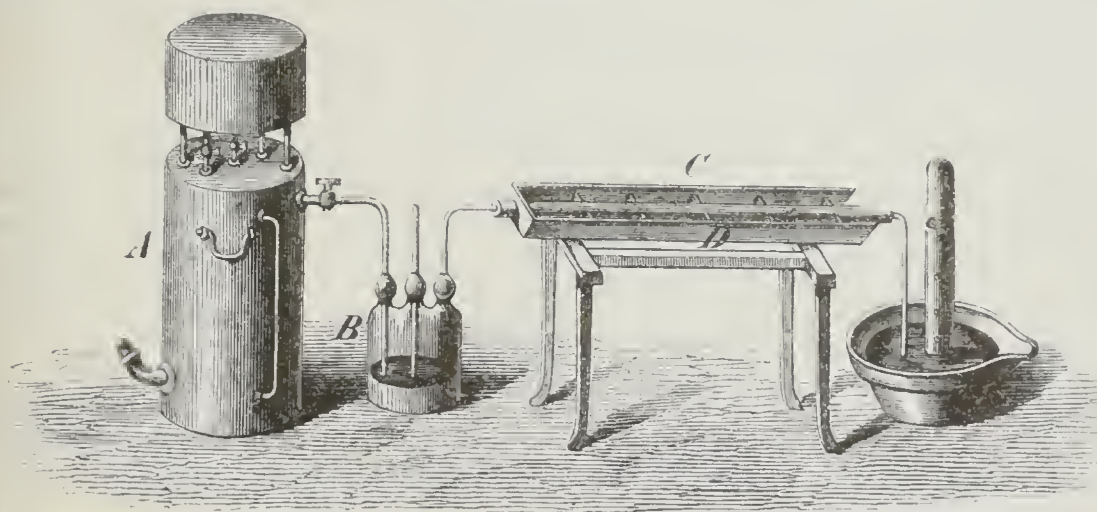
Anderweitiges Vorkommen des Stickstoffes.

Der Stickstoff ist übrigens nicht blos in der atmosphärischen Luft, sondern auch im Zustande chemischer Verbindung in vielen anderen Körpern vorhanden, so mit Sauerstoff verbunden als Salpetersäure in den natürlichen Salpetersäuresalzen, mit Wasserstoff als kohlensaures Ammon in den vulkanischen Ausdünstungen, endlich macht derselbe einen nie fehlenden Bestandtheil aller organisirten Wesen aus, daher auch die bei einigen Schriftstellern gebräuchliche Benennung Zoogèn, Lebenerzeuger. Manche Theile des thierischen Körpers sind besonders reich an Stickstoff, so das Fleisch und das Blut, welche im trockenen Zustande gegen 15 % davon enthalten, ebenso das Horn, die Wolle, die Seide. Die Thiere entnehmen aber den zur Bildung und Unterhaltung ihrer stickstoffhaltigen Organe erforderlidhen Stickstoff nicht aus der Luft, denn der atmosphärische Stickstoff ist durch den thierischen Körper nicht assimilirbar, sondern aus ihren Nahrungsmitteln, welche wieder von Thieren und in letzter Instanz von Pflanzen abstammen. In der That sind auch die Thier- und Pflanzentheile, welche vorzugsweise als Nahrungsmittel dienen, sehr stickstoffhaltig. Der Stickstoffgehalt des Pflanzenkörpers stammt aber ebenfalls nicht von dem atmosphärischen Stickstoff ab, sondern von einer eigenthümlichen, sehr stickstoffreichen chemischen Zusammensetzung, welche in Verbindung mit Säuren im Boden, im Wasser, in der Luft sehr verbreitet ist und Ammon genannt wird.

Reines Stickgas bleibt zurück, wenn man atmosphärische Luft mit irgend einem sauerstoffabsorbirenden Körper unter den dazu geeigneten Verhältnissen in Wechselwirkung bringt, so. wenn man atmosphärische Luft mit einem Gemenge

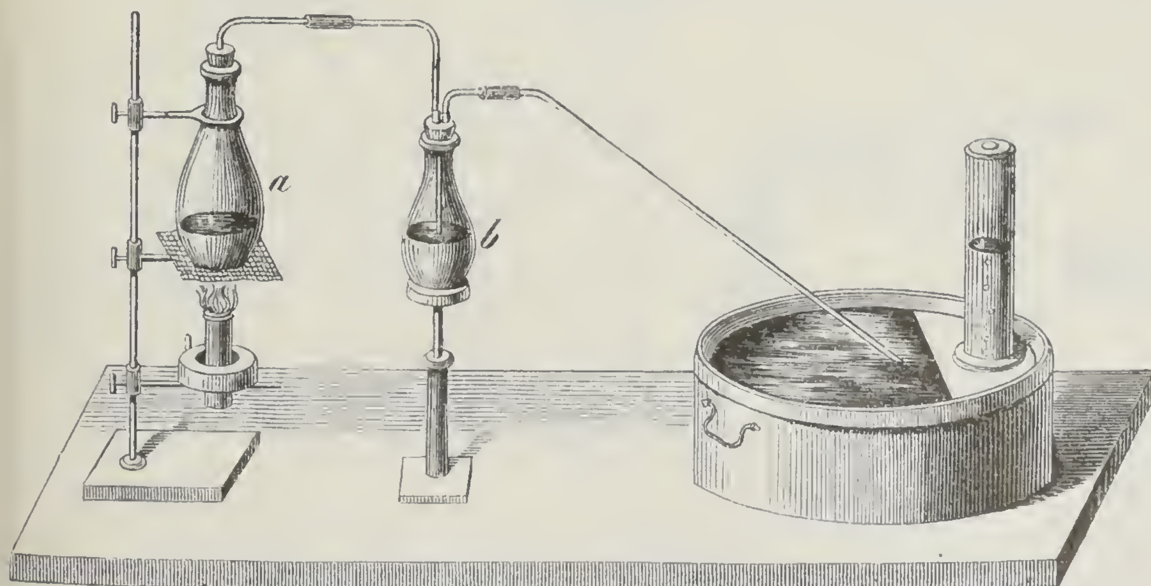
aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalkmilch, mit pulverigem metallischen Kupfer und etwas verdünntem Salmiakgeiste (Schönbein), mit Schwefelleberlösung, mit angefeuchtetem fein zertheilten Blei, mit Kalilösung und Pyrogallussäure schüttelt, oder über rothglühendes metallisches Kupfer langsam strömen lässt (Fig. 101). Der Gasbehälter *A* enthält atmosphärische Luft, welche durch Gewinnung reinen Stickgases

Fig. 101.




Wasser herausgetrieben wird, die Mittelflasche *B* enthält englische Schwefelsäure, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten, das Rohr *C* endlich ist mit Kupferdrehspänen gefüllt und wird in dem Verbrennungsrohre *D* bis zum Glühen erhitzt. — Man kann auch reines Stickgas erhalten durch Zersetzung stickstoffhaltiger chemischer Verbindungen, so durch glühendes Erhitzen von salpetersaurem Kali mit einem Uebermaasse von Eisenfeile ($10Fe + 3KONO^5 = 5Fe^2O^33KO + 3N$), ebenso durch Einleiten von Chlorgas in wässerigen Salmiakgeist ($4NH^3 + 3Cl = 3(NH^4.Cl + N)$, wobei man jedoch ganz besonders darauf zu achten hat, dass stets Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sei, gegenfalls gleichzeitig eine höchst gefährliche Verbindung von Chlor mit Stickstoff sich erzeugt. Man kann hierzu des in Fig. 102 aus Salpeter,

Fig. 102.




aus Salmiakgeist.

dargestellten Apparates sich bedienen. In der Flasche *a* ist Chlorwasserstoffsäure und chromsaures Kali, in *b* Salmiakgeist enthalten. Ist letzterer concentrirt, so verursacht jede einströmende Blase von Chlorgas eine mit Feuererscheinung begleitete Explosion, welche jedoch gefahrlos ist. Das auf diese Weise gewonnene

Stickgas enthält aber, nach der Beobachtung von A. Anderson, stets Sauerstoffgas (zuweilen bis 14%) beigemengt, was auf einen zweiten gleichzeitigen Process, bei welchem Wasser zersetzt wird, hinweist, nämlich: $5NH^3 + HO + 4Cl = 4NH^4Cl + O + N$. — Auch bei gelindem Erwärmen einer klaren Chlorkalklösung mit einem Zusatze von schwefelsaurem Ammon wird Stickgas entwickelt. Calvert erhielt bei Anwendung von 200 K.C. Chlorkalklösung, die 5,14 Grm. unterchlorige Säure enthielten, und etwas über 1 Grm. schwefelsaurem Ammon gegen 192 C. C. Stickgas (vgl. Journ. f. prakt. Chemie Bd. 108, S. 307 u. ff.). Man benutzt hierbei einen ähnlichen Apparat, wie in § 266, Fig. 119 angegeben. Das Gas entwickelt sich schon in der Kälte, gegen Ende der Reaction erwärmt man gelinde.

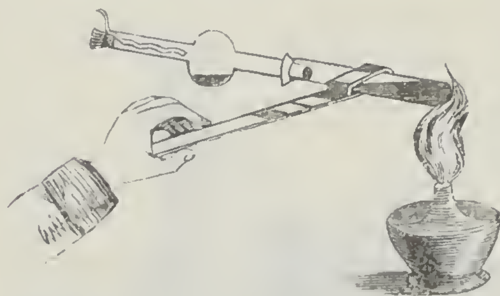
und salpeterigsaurem Ammoniumoxyd.

Leitet man das Gas, welches sich bei behutsamem Erwärmen von 1 Th. Stärke mit 10 Th. Salpetersäure von 1,36 entwickelt, in Kalilauge von 1,38 spec. Gew., bis die Lauge eine schwache saure Reaction angenommen hat, so ist in dieser nun salpetersaures und salpetrigsaures Kali enthalten. Wird diese Flüssigkeit durch Zusatz von etwas frischer Kalilauge etwas alkalisch gemacht und darauf mit dem dreifachen Volum einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium vermischt, so ist in Folge einer vor sich gegangenen Wechselzersetzung das salpeterigsaure Kali in salpeterigsaures Ammon übergeführt, welches beim Erwärmen der Lösung in Wasser und Stickgas zerfällt, nämlich: $NH^4O,NO^3 = 4HO + 2N$. Auch dieses Verhalten kann zur Gewinnung von reinem Stickgas benutzt werden, und zwar ebenfalls unter Benutzung des in der vorhergehenden Figur dargestellten Apparats. Die Flasche *b* enthält in letzterem Falle etwas verdünnte Schwefelsäure, um das beigemengte Ammoniakgas zurückzuhalten.

Erkennung des Stickstoffs durch Ueberführung in Salpetersäure und in Ammoniak.

§ 174. Man erkennt den Stickstoff in Gasform als solchen an seinen eben beschriebenen negativen Eigenschaften, und positiv an der Entstehung von Salpetersäure, wenn innerhalb eines Gemenges desselben mit Sauerstoffgase aus einer feinen Oeffnung ausströmendes Wasserstoffgas entzündet wird. In dem sich bildenden und an den Wänden des Gefässes verdichtenden Wasserdampfe kann auf geeignete Weise die Salpetersäure nachgewiesen werden. In organischen Verbindungen kann der Stickstoff erkannt werden, indem man diese solchen Einwirkungen aussetzt, wobei deren Stickstoff in leicht zu erkennendes Ammoniak oder in nicht minder leicht erkennbares Cyan übergeführt werden muss, falls derselbe nämlich in dem fraglichen Körper gegenwärtig ist. — Behufs der Ueberführung in Ammoniak wird eine kleine Probe, etwa 5 Grane oder 0,3 Grm., von der Substanz mit der 15- bis 20fachen Menge Natronkalk, einem innigen Gemenge aus Natronhydrat und gebranntem Kalk, gemischt, in eine Probirröhre geschüttet, in diese eine zweite, an beiden Enden offene, in der Mitte kugelförmig erweiterte Röhre gesteckt (Fig. 103), in deren oberem Theile ein Streifen feuchten Curcumapapiers mittelst eines lose eingesetzten Korkpfropfens befestigt ist, und darauf das Gemisch allmälig von oben nach unten über der Weingeistlampe stark erhitzt. Durch das Wasser des alkalischen Hydrats wird die organische Substanz oxydirt, es entsteht Kohlensäure, welche mit den Alkalien sich verbindet, während der abgeschiedene Wasserstoff mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak sich vereinigt, welches nach oben entweicht, eine Bräunung des Papiers veranlasst und auch durch den Geruch wahrgenommen werden kann. In der Kugel sammelt sich etwas ammoniakhaltiges Wasser. Giesst man dieses auf einen Glasstab und hält dann letzteren über ein Uhrglas, worin einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, so bildet sich um den Stab herum ein weisser Nebel von staubigem Chlorammonium.

Fig. 103.



Die Ueberführung in Cyan und dessen Erkennung geschieht folgendermaassen: Man schüttet eine kleine Probe, etwa 0,03—0,06 Grm., von der sehr gut ausgetrockneten fraglichen Substanz in eine etwa 4 Zoll lange und 2 Linien weite, an einem Ende verschlossene Glasröhre, legt darüber ein Stückchen Kalium von der

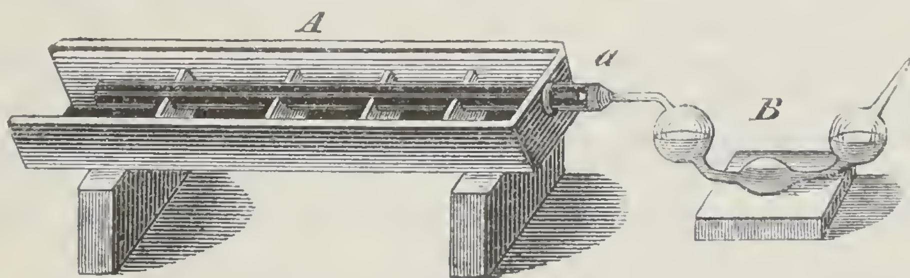
Grösse eines Senfkorns und erhitzt das Ganze über der Weingeistlampe zum Glühen. Man lässt erkalten, schneidet das untere Ende der Röhre mit einer kantigen Feile ab, zerstösst es in einem kleinen Mörser, giesst dann etwas Wasser darauf, filtrirt durch ein kleines Filter und fügt einige Tropfen Eisenvitriollösung und darauf etwas Salzsäure hinzu. War Stickstoff vorhanden gewesen, so erscheint die saure Mischung blau und allmälig bildet sich ein blauer Absatz von Berlinerblau (Eisencyanür-cyanid). Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: Beim Glühen der kohlen- und stickstoffhaltigen Substanz mit Kalium ist Cyankalium entstanden, welches nebst dem gleichzeitig erzeugten Kaliumoxyd vom Wasser gelöst wird. Indem man nun zu der Flüssigkeit Eisenoxyduloxydlösung zusetzt, wird aus der letzteren durch das Kali Eisenoxydul und Eisenoxyd gefällt. Zwischen ersterem und dem Cyankalium findet ein partieller Wechseltausch statt, in Folge dessen Sauerstoffkalium und Eisencyanür entstehen, welches mit dem unzersetzt gebliebenen Cyankalium zu Kaliumeisencyanür oder Blutlaugensalz sich verbindet (nämlich: $3KCy + FeO = KO + 2KCy, FeCy$). Wird nun zu dem Gemenge eine Säure zugesetzt, so löst sich das gefällte Eisenoxyd auf, es entsteht ein Eisenoxydsalz, und alsbald findet zwischen diesem und dem Kaliumeisencyanür abermals eine Reaction statt, als deren Erfolg sich das Berlinerblau kundgiebt.

Erkennung des Stickstoffs durch Ueberführung in Cyan.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Körper geschieht ebenfalls am zweckmässigsten durch Ueberführung desselben in Ammoniak. Man vermischt zu diesem Zwecke in einem erwärmten Mischungsmörser eine gewogene Menge (0,3 bis 0,5 Grm. je nach dem grössern oder geringern Reichthum an Stickstoff) von der wohl ausgetrockneten Substanz mit einem grossen Uebermaass von Natronkalk, so dass das Gemenge das Verbrennungsrohr etwas über die Hälfte anfüllt, schüttet es in das Verbrennungsrohr (Fig. 104), reinigt

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

Fig. 104.

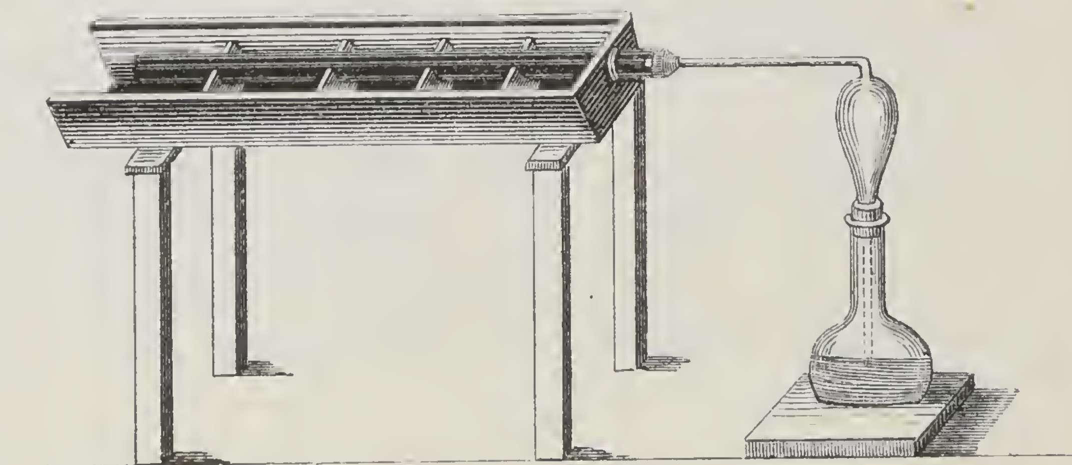



den Mörser von dem, was von dem Gemisch daran haften geblieben, dadurch, dass man ihn mit etwa $\frac{1}{3}$ so viel Natronkalk, als man zur Mischung verbraucht, abreibt, diesen und dann noch etwa eben so viel nachfüllt und dann endlich einen frisch ausgeglüheten Asbestpfropfen einschiebt, um zu verhindern, dass von dem pulverigen Natronkalke Theile durch den Gasstrom fortgeführt werden. Man klopft die Röhre etwas auf, legt dieselbe dann in den Verbrennungsofen, so dass das vordere leere Ende *a* etwas herausragt, und verbindet dieses luftdicht mit dem Kugelapparat *B*, worin verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthalten ist. Man umgiebt zuerst den vordern Theil der Röhre mit glühenden Kohlen und rückt, wenn dieser glüht, den Schirm allmälig nach hinten, so dass die Mischung aus der organischen Substanz und dem Natronkalk erhitzt wird, bis zuletzt die ganze Röhre roth glüht. Die Verbrennung des Kohlenstoffs findet hierbei, wie schon erwähnt, auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers des Alkalis statt, die Kohlensäure tritt an das Alkali, während Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas und Ammoniakgas durch die Chlorwasserstoffsäure strömen. Das Ammoniakgas wird vollständig zurückgehalten, indem es mit Chlorwasserstoff zu Chlorammonium sich umsetzt ($NH^3 + HCl = NH^4Cl$), welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach Vollendung des Versuches wird das Chlorammonium in zweckmässiger Art als Ammonium-Platinchlorid ($AmCl, PtCl^2 = 18 + 35,5 + 99 + 71 = 223,5$ welches in kaltem Wasser wenig und noch weniger in Weingeist löslich ist), abgeschieden und aus dem Gewichte dieses letzteren durch Division

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

mit 16 die Quantität des Stickstoffs berechnet (nämlich: $\frac{223,5}{14} = 16$, folglich $\frac{x(AmCl,PtCl^2)}{16} = xN$). Man kann auch das gesammelte Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) in einem tarirten kleinen Porcellantiegel glühen und dann das Gewicht des zurückgebliebenen Platins bestimmen. 99 Platin entsprechen, wie aus dem Obigen hervorgeht, 14 Stickstoff. $\frac{99}{14} = 7,07$, folglich $\frac{x\ Pt}{7,07} = xN$; 100 Th. Platinsalmiak entsprechen 11,677 Th. Ammon oder Ammoniumoxyd. — Auf kürzerem Wege gelangt man zu demselben Ziele, d. h. zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehalts, wenn man das erzeugte Ammoniak mit Anwendung des in Fig. 105 dargestellten Apparates in ein bestimmtes Volum einer verdünnten

Fig. 105.



Schwefelsäure leitet, deren neutralisirende Wirksamkeit für eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt durch einen vorgängigen Versuch festgestellt worden ist. Nachdem die Verbrennung beendigt, wird die neutralisirende Wirksamkeit von Neuem ermittelt und so die Ammoniakmenge erkannt, welche bei der Verbrennung erzeugt wurde. Diese durch 1,2143 getheilt (denn $\frac{NH^3 = 17}{N = 14} = 1,2143$) giebt als Quotienten die entsprechende Menge Stickstoff.

Chemisches Verhalten des Stickstoffs.

§ 175. Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Stickstoff zu den Metalloiden. Sein chemisches Aequiv. ist = 14, das Aequiv. des Wasserstoffs als Einheit genommen. Wird letzteres durch H ausgedrückt, so ist das Aequiv. des Stickstoffs = N. Bei den chemischen Schriftstellern jedoch, welche mit H ein Volum, folglich $^1/_2$ Aequiv. Wasserstoff bezeichnen, dessen Aequiv. also durch Ħ oder $vH^2$ ausdrücken, bedeutet N demgemäss auch 1 Volum oder $^1/_2$ Aequiv. Stickstoff und hat somit nur den Werth von 7. Das Aequiv. des Stickstoffs wird in solchem Falle durch N̶ oder $vN^2$ ausgedrückt. Die chemische Vereinigung des Stickstoffs mit anderen Elementen geht mehrentheils nur auf mittelbarem Wege vor sich (Ausnahmen bieten Bor, Kiesel, Magnesium dar, welche bei heftigem Glühen in Stickgas letzteres absorbiren und in Stickstoffverbindungen übergehen), auch sind die entstandenen Verbindungen mehrentheils leicht wieder zersetzbar, und zwar in vielen Fällen unter Explosion, wie denn überhaupt das Explodiren, d. h. die von Gasentwickelung begleitete plötzliche Trennung chemisch verbundener Körper, die Stickstoffverbindungen ganz besonders auszeichnet. Zusammensetzungen dieser Art sind vor allen anderen die Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel, Selen, Chlor, Iod

und Brom, und die sogenannten Knallsäuresalze, deren Explosivität durch darin enthaltene Stickstoffmetalle (Nitrüre) bedingt wird. Unter allen Stickstoffverbindungen ist ausnahmsweise der Phosphorstickstoff durch seine grosse Stabilität und den Widerstand, den er der Einwirkung chemischer Agentien entgegensetzt, ausgezeichnet. In pharmaceutischer Beziehung besonders wichtig sind die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff. Zu den ersteren gehören die Salpetersäure, zu den zweiten das Ammoniak und Ammonium, zu den dritten endlich das Cyan. Das Ammonium ist ein Metall, das Cyan ein Oxygenoid.

## Stickstoff und Sauerstoff.

### 1. Salpetersäure.

Wasserleer: $NO^5$ = 54 oder (wenn O = 16) $N^2O^5$ = 108.*)
Erstes Hydrat: $HONO^5$ oder $NHO^3$ = 63.
Spec. Gew. = 1,42: $4HO,NO^5$ = 90.
„ „ = 1,37: $5HO,NO^5$ = 99.
„ „ = 1,185 = $HONO^5$ + 147 Aq. = 210.

§ 176. Wenn stickstoffhaltige organische Körper verwesen, d. h. bei Gegenwart von Feuchtigkeit, Luft und einer mittleren Temperatur sich entmischen, so geht deren Stickstoff grösstentheils in kohlensaures, zum Theil aber auch in salpetersaures Ammoniumoxyd über. Sind gleichzeitig basische Mineralkörper vorhanden, so erleidet fast alles Ammonium, in dem Maasse als es entsteht, auf Kosten atmosphärischen Sauerstoffs eine Oxydation zu Wasser und Salpetersäure, welche mit den vorhandenen Basen Salpetersäuresalze bildet, die mit den Ueberresten des Materials ein Gemenge liefern, das Salpetererde genannt wird. Hiermit in Uebereinstimmung steht die von Kuhlmann beobachtete Thatsache, dass, wenn ein Gemenge aus Ammoniakgas und atmosphärischer Luft über bis 300⁰ erhitztes schwammiges Platin geleitet wird, neben Wasser auch Salpetersäure und salpetrige Säure entstehen. — Aus der in der obigen Weise gewonnenen Salpetererde werden durch Behandlung mit Wasser die darin enthaltenen Verbindungen von Salpetersäure mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia ausgezogen und darauf mittelst wohlfeiler Kaliumsalze anderer Art die gesammte Salpetersäure auf Kali übergetragen, womit erstere eine leicht krystallisirende und darum von den fremden Salzen leicht trennbare Verbindung, den Salpeter im engeren Sinne, eingeht, und woraus durch Schwefelsäure die Salpetersäure in reinem Zustande abgeschieden werden kann. Salpetersäuresalze kommen übrigens auch im Mineralreiche fertig gebildet vor; so werden z. B. in Südamerika mächtige Ablagerungen von Natronsalpeter angetroffen und behufs dessen Verwendung zur Fabrikation von Kalisalpeter (durch Wechselzersetzung mit Chlorkalium)

Bildung von Salpetersäure.

Vorkommen von Salpetersäure-Salzen.

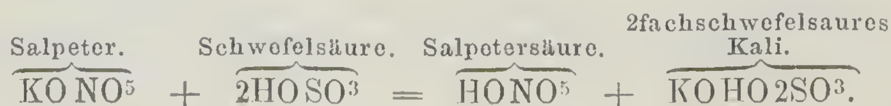
*) In allen nachstehenden Erörterungen, die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen betreffend, sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente, also O = 8, beibehalten, ebenfalls auch bei den Stickstoff-Wasserstoffverbindungen.

und Salpetersäure und als Düngmittel ausgebeutet. — Salpetersäure ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffes, es sind darin auf 1 Aequiv. des letzteren, = 14, 5 Aequiv. Sauerstoff, = 40, enthalten, was durch die Formel $NO^5$ = 54 ausgedrückt wird. Die gewöhnliche Salpetersäure ist eine Auflösung dieser Verbindung in Wasser und wird im Grossen durch Destillation von Salpetersäuresalzen, mehrentheils salpetersaures Natron, mit concentrirter Schwefelsäure aus gusseisernen Cylindern über freiem Feuer gewonnen. In pharmaceutischen Laboratorien wendet man zu solchem Zwecke ausschliesslich Glasretorten an und am zweckmässigsten salpetersaures Kali, weil man hierbei gleichzeitig ein zu anderweitigen Zwecken benutzbares Nebenproduct, zweifach-schwefelsaures Kali, erhält. Man verfährt folgendermaassen:

Bereitung der Salpetersäure in pharmaceutischen Laboratorien.

a. Man schüttet in eine trockene Retorte, welche nicht tubulirt zu sein braucht und von den darin zu behandelnden Substanzen bis zu ¾ angefüllt werden kann, 12 Gewichtstheile gereinigten Kalisalpeter in etwa haselnussgrossen Stücken oder kleiner, und darauf mit Hülfe eines langen, am äussersten Ende etwas trichterförmig ausgeweiteten Glasrohres 13 Gewichtstheile englische Schwefelsäure, setzt dann die Retorte mit möglichst abwärts geneigtem Halse in eine Sandkapelle, so dass ungefähr ¾—1 Zoll hoch Sand darunter liegt, und überschüttet endlich die Retorte ganz mit Sand, indem man durch einen Kranz von Lehm das Zurückfliessen desselben verhindert. Man legt eine Vorlage vor, so dass der Hals der Retorte bis in die Wölbung reicht, und erwärmt dann die Kapelle allmälig durch untergelegtes Feuer. Wenn ungefähr ½ Gewichtstheil Flüssigkeit überdestillirt ist, und durch diese etwaige geringe Spuren von Schwefelsäure, welche beim Herausnehmen der Trichterröhre möglicherweise in dem Retortenhalse zurückgeblieben sein könnten, herabgespült worden sind, nimmt man mit der angemessenen Vorsicht die Vorlage hinweg und lässt einige Tropfen von dem Ueberdestillirenden in etwas von einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silperoxyd fallen, — findet keine Trübung statt, so ist die jetzt überdestillirende Säure rein, und man legt eine neue vorher etwas erwärmte Vorlage vor. Hätte aber noch eine Trübung der Silberlösung stattgefunden, so müsste, bevor man diesen Wechsel vornähme, die Destillation noch eine kurze Weile fortgesetzt werden. Nachdem die zweite Vorlage vorgesetzt worden, wird mit der Destillation bei allmälig verstärktem Feuer fortgefahren, bis der Inhalt der Retorte ölähnlich fliesst, was man leicht erkennen kann, wenn man je zuweilen den obern Theil der Retorte vom Sande entblösst. Sobald der bemerkte Zeitpunkt eingetreten, lässt man das Ganze erkalten. Das Destillat wird gegen 6½ Th. oder etwas darüber betragen und besteht aus sehr concentrirter Säure, welche nur durch etwas salpeterige Säure ein wenig gelblich gefärbt ist. — Ist es nicht darum zu thun, höchst concentrirte Salpetersäure zu gewinnen, so kann man die Condensation des Destillats dadurch sehr befördern, dass man vorher etwas reines Wasser in die Vorlage giesst. Die anzuwendende Schwefelsäure selbst aber vorher zu verdünnen ist durchaus unzweckmässig, da verdünnte Salpetersäure schwieriger überdestillirt als concentrirte, somit hierdurch unnützerweise ein grösserer Aufwand an Zeit und Feuermaterial veranlasst werden würde. — Der Vorgang bei der beschriebenen Operation lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Aetiologie des Vorgangs.




Der zuerst übergehende und besonders aufgegangene Antheil der Säure ist mehr oder weniger mit Chlor (wenn nämlich der benutzte gereinigte Salpeter, wie mehrentheils der Fall, nicht ganz frei von Chlornatrium oder Chlorkalium war) und salpeteriger Säure verunreinigt und kann nach Verdünnung mit Wasser als rohe Salpetersäure, oder auch vorkommenden Falls bei Ueberführung von schwefelsaurem Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd benutzt werden. Das in der

Retorte zurückgebliebene zweifach-schwefelsaure Kali wird nach dem Zerschlagen der Retorte in einem messingenen Mörser schnell gepulvert und das Pulver in einem luftdicht zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. Es dient zur Bereitung der concentrirtesten Essigsäure (S. 335). Bei genauer Innehaltung der durch die obige Gleichung ausgedrückten Verhältnisse würden Salpeter und Schwefelsäure nicht, wie angegeben, in den Verhältnissen von 12 : 13, sondern in dem Verhältnisse von 101 : 98 zu verwenden sein, allein der vorgeschriebene scheinbare Ueberschuss an Schwefelsäure ist nothwendig, weil die englische Schwefelsäure des Handels, deren man sich bedient, mehrentheils etwas wasserreicher ist. Das Destillat hat daher auch selten ein höheres spec. Gew. als 1,5 mit 20 % Wassergehalt, kann aber erforderlichen Falls durch Umdestillation mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, welche das Wasser zurückhält, von allem überschüssigen Wasser befreit werden. — Anstatt salpetersaures Kali kann natürlicherweise auch salpetersaures Natron angewandt werden, und zwar nimmt man in solchem Falle auf 12 Th. von letzterem Salze 15 Th. englische Säure, welche man aber vorher mit 2¼ bis 2½ Th. Wasser verdünnen muss, gegenfalls zu Ende der Operation leicht ein plötzliches heftiges Aufschäumen eintritt, indem krystallwasserhaltiges zweifach-schwefelsaures Natron ($NaOHO2SO^3 + 2$ Aq.) sich ausscheidet und ein Theil des Salpetersäurehydrats in Folge der hierbei stattfindenden Wasserentziehung in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerfällt. Durch den angegebenen Wasserzusatz wird diese Zersetzung beseitigt; der Rückstand in der Retorte ist aber natürlich wegen seines Gehaltes an Krystallwasser zur Darstellung von Eisessig untauglich, und auch in pharmaceutischen Laboratorien zur Darstellung von Glaubersalz keineswegs mit Nutzen verwerthbar.

Concentrirteste Salpetersäure.

Die concentrirteste oder einfach-gewässerte Salpetersäure ist $HO,NO^5 = 63$, enthält nur 14,29 % Wasser, stösst an der Luft ätzende saure Dämpfe aus, erscheint mehrentheils durch einen Gehalt an Untersalpetersäure etwas gelblich gefärbt, kann aber durch Hindurchleiten eines Stromes trockener Luft entfärbt werden; sie besitzt ein spec. Gew. = 1,55 bei 15° C. und siedet bei 86°, wobei sie sich jedoch abermals gelblich färbt, indem ein kleiner Theil in Sauerstoff, Wasser und Untersalpetersäure zerfällt und in Folge dessen der Siedepunkt steigt. Eine ähnliche Zerlegung ruft auch das Licht hervor. Vollkommen wasserleere Salpetersäure (Salpetersäureanhydrid) kann nur durch Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst eines Stromes trockenen Chlorgases bei 58 bis 60° C. gewonnen werden. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch, wird bei nahe 30° flüssig, siedet bei 50°, ist von geringer Beständigkeit und zerfällt leicht in Sauerstoff und Untersalpetersäure. In zugeschmolzenen Glasröhren verwahrt, erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit eine spontane Zersetzung, wobei die Röhren zertrümmert werden.

Reinigung der rohen Salpetersäure.

b. Wenn man weder des zweifach-schwefelsauren Kalis noch auch der sehr conc. Salpetersäure bedarf, so kann mit Anwendung der im Handel zu sehr billigem Preise vorkommenden rohen Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 spec. Gewicht, welche gewöhnlich nur durch wenig Salz- und Schwefelsäure, Kieselsäure und Kalk verunreinigt ist, eine sehr reine Salpetersäure auf die ökonomischeste Weise gewonnen werden. Zu diesem Behufe füllt man eine tubulirte, in einer Sandkapelle befindliche Retorte bis zu etwa ¾ voll mit dieser Säure, bedeckt die Retorte ganz mit Sand, legt einen Kolben vor und destillirt bei mässigem Feuer, bis ungefähr $\frac{1}{10}$ des Ganzen überdestillirt ist. Man nimmt nun mit der angemessenen Vorsicht die Vorlage hinweg und lässt das Nachtröpfelnde in etwas stark verdünnte Silberlösung fallen. Wird diese noch getrübt (was übrigens bei Anwendung einer Säure von der angegebenen Stärke kaum je der Fall sein dürfte), so muss die abgenommene Vorlage von Neuem vorgelegt und mit der Destillation noch eine Zeitlang fortgefahren werden, bis das Destillirende die Silberlösung nicht weiter trübt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, vertauscht man die

Vorlage mit einer neuen, geräumigen und reinen, welche bereits etwas vorerwärmt worden, und setzt die Destillation ohne Lutirung fort, bis ungefähr nur noch $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ vom Ganzen in der Retorte übrig ist. — Das Destillat zeigt ziemlich dasselbe specifische Gewicht wie die angewandte rohe Säure, enthält bei einem specifischen Gewicht = 1,40 gegen 56 % wasserleere Säure und liefert also bei der Verdünnung mit Wasser nahehin das Doppelte an officineller reiner Säure von 1,185 spec. Gew. Der Rückstand in der Retorte kann als rohe Säure in Verwendung kommen. Hierbei muss man jedoch darauf Bedacht nehmen, dass dieser Rückstand nicht selten eine nicht ganz unbedeutende Menge Iodsäure enthält, welche von dem Jodgehalt des zur fabrikmässigen Darstellung von Salpetersäure angewandten rohen Natronsalpeters herrührt. Man erkennt diesen Iodsäuregehalt leicht, indem man etwa 20 Grm. von der Säure mit gleichviel dünner Stärkelösung vermischt und nach dem Erkalten etwa eine Messerspitze voll fein zerriebenes schwefeligsaures Natron ohne umzurühren hineinschüttet — bei Anwesenheit von Iodsäure werden alsbald blaue Wolken sichtbar.

Die eben beschriebene Reinigungsmethode der rohen Salpetersäure beruht auf dem Umstande, dass Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure im conc. Zustande in der Wärme sich wechselseitig zersetzen in Wasser, salpeterige Säure und Chlor, welche als viel flüchtiger als die Salpetersäure zuerst entweichen. Wendet man eine viel schwächere Säure an, so geht die Zerlegung weit langsamer vor sich und die Ausbeute an reiner Säure ist weit geringer, daher es unvortheilhaft sein würde, zu solcher Reinigung eine rohe Salpetersäure von einem spec. Gew. unter 1,35 zu verwenden. Salpetersäure von 1,37 spec. Gewicht enthält 45½ % Wasser, ist somit sehr nahe $5HO,NO^5$, und deren Aeq. ist = 99,0, denn 54,5 : 100 = 54 : 99,0. Sie siedet zwischen 120 und 121° C. und erleidet dabei keine Zerlegung, ist daher vollkommen frei von salpeteriger Säure. Thierische Stoffe, z. B. die Oberhaut, die Nägel, Wolle, Seide, werden dadurch gelb gefärbt.

Officinelle reine Salpetersäure.

§ 177. Die officinelle reine Salpetersäure (*Acidum nitricum Ph. Germ.*), deren spec. Gew. bei + 15° C. = 1,185 sein soll, enthält 25,71 % Säure und 74,29 % Wasser, deren Aequiv. ist somit = 210, d. h. in 210 Gewth. derselben sind 54 wasserleere Säure oder 63 Salpetersäurehydrat enthalten. Sie wird durch Verdünnen der conc. Säure mit Wasser bereitet. Das Verdünnen ist von Erwärmung begleitet und geschieht am besten durch Eingiessen der Säure in das Wasser, dessen Menge man vorher mit Hilfe der im Anhang gegebenen Tabelle approximativ festgestellt und in der zur Aufnahme der verdünnten Säure bestimmten Flasche abgewogen hat. Mit Hilfe eines Trichters giesst man die Säure ein, wobei man von Zeit zu Zeit absetzt und die Mischung in eine kreisende Bewegung bringt. Das spec. Gew. kann erst nach vollständiger Abkühlung mit Genauigkeit festgestellt werden. Es ist eine klare, farblose, nicht rauchende Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzendsauren Geruche, welche der Destillation für sich unterworfen erst über 100 ins Sieden kommt und in ein wasserreicheres Destillat und einen säurereicheren Rückstand sich zersetzt, dessen Siedpunkt allmälig bis zu 121° C. steigt, wo er dann als ein Ganzes überdestillirt, welches ein spec. Gew. = 1,40 zeigt.

In der österreichischen Pharmakopöe ist unter dem Namen *Acidum nitricum concentratum purum* eine Säure von 1,3 spec. Gew. mit 40 Proc. Säuregehalt (deren Aeq. folglich = 135), und unter dem Namen *Acidum nitricum dilutum purum* eine Säure von 1,14 spec. Gew. aufgenommen, welche letztere durch Verdünnen der vorhergehenden mit gleichviel destillirtem Wasser bereitet wird.

Man erkennt die Salpetersäure als solche an dem Verhalten gegen metallisches Kupfer, wenn dieses in der Gestalt von Abschnitzeln oder Raspelspänen in einem Probircylinder mit der betreffenden sauren Flüssigkeit übergossen und, wenn nöthig, gelinde erwärmt wird, — das Kupfer wird zu einer blauen Flüssigkeit auf-

gelöst unter Entwickelung eines an der Luft sich röthenden Gases. — Um sehr stark verdünnte Salpetersäure, welche in Folge dieser Verdünnung nicht mehr merklich auf Kupfer einwirkt, zu erkennen, giesst man etwas davon in eine weisse Untertasse, legt ein weisses Federkielspänchen oder einen Faden weisser Wolle oder Seide hinein und lässt bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunsten — wenn freie Salpetersäure die Ursache der sauren Reaction der Flüssigkeit war, so färbt sich das Spänchen oder der Faden gelb, sogar orangegelb bei nachträglichem Benetzen mit verdünnter Kalilauge. In Fällen, wo die mögliche Anwesenheit von Salpetersäuresalzen ausgeschlossen ist, kommt man noch schneller zum Ziele, wenn man zu etwas von der fraglichen Flüssigkeit conc. Eisenvitriollösung und darauf reine conc. Schwefelsäure behutsam zufügt — bei Anwesenheit von Salpetersäure kommt zwischen beiden Flüssigkeiten eine röthlich oder röthlichbraun gefärbte Zone zum Vorschein (vgl. § 179). Salpetersäure, welche so stark verdünnt ist, dass sie nicht mehr deutlich auf Kupfer einwirkt, kann als solche auch mittelst einer neutralen Indiglösung (Indigcarmin, indigschwefelsaures Kali) erkannt werden. Man färbt zu diesem Behufe die fragliche Flüssigkeit mittelst des genannten Reagens schwach bläulich und erwärmt — bei Gegenwart von freier Salpetersäure (ebenso aber auch durch freies Chlor und freie Chlorsäure) verschwindet die blaue Färbung. Erkennung der Salpetersäure.

Die Reinheit der Salpetersäure ergiebt sich aus der Farblosigkeit, der vollständigen Verflüchtigung beim Erwärmen einiger Tropfen auf Platinblech über der Weingeistlampe und endlich aus dem Verhalten gegen: Prüfung auf Reinheit.

Salpetersaures Silberoxyd: einige Drachmen von der Säure werden mit ebensoviel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugefügt — es darf keinerlei Trübung eintreten; eine weisse Trübung würde das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure zu erkennen geben.

Salpetersauren Baryt: der Versuch wird wie im Vorhergehenden ausgeführt mit Anwendung von aufgelöstem salpetersauren Baryt — eine weisse Trübung giebt die Gegenwart von Schwefelsäure zu erkennen.

Uebermangansaures Kali: man giesst einen Probircylinder zur Hälfte mit der Salpetersäure voll (von starker Säure nimmt man halb soviel und verdünnt dieselbe zunächst mit gleichviel destillirtem Wasser) und fügt dann einige Tropfen von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zu — es darf alsbald keine Entfärbung eintreten, gegenfalls enthält die Säure salpeterige Säure oder Stickoxyd. Die concentrirteste Salpetersäure enthält immer davon und ebenso die durch Verdünnen derselben mit Wasser frisch bereitete schwächere Säure, welche letztere aber durch gelindes Erwärmen sehr leicht davon befreit werden kann.

Chloroform: man giesst etwas Chloroform in einen Probircylinder, fügt 15—30 Grm. von der zu prüfenden officinellen Salpetersäure (stärkere wird vorher mit Wasser verdünnt) zu und schüttelt das Ganze wohl unter einander — das Chloroform muss bei ruhigem Stehen farblos am Boden sich ansammeln (Abwesenheit von freiem Iod), man fügt hierauf tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen um — auch jetzt darf keine Röthung des Chloroforms eintreten, gegenfalls war Iodsäure vorhanden.

Eine andere sehr empfindliche Probe nach letzter Richtung hin ist folgende: Man verdünnt etwa 3—5 Grm. der Salpetersäure in einem etwas weiten Reagircylinder mit dem gleichen Gewichte Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkelösung und lässt einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig auffliessen — enthält die Salpetersäure auch nur 1/1000 Proc. Iodsäure, so zeigt sich ein scharfgeschnittener blauer Ring von Iodstärke und zwar besonders deutlich, wenn man die Grenzschicht beider Flüssigkeiten hindurch nach einer weissen Wand sieht (E. Biltz).

§ 178. Die Salpetersäure ist eins der wirksamsten oxydirenden Mittel. Metalle, einige wenige ausgenommen (so Gold, Platin, Iridium), damit in Berührung gebracht, werden bei angemessener Verdünnung der Säure in Oxyde verwandelt, welche, wenn sie basischer Natur sind, mit einem andern Theil unzersetzt ge-

Chemische Wirksamkeit der Salpetersäure.

bliebener Säure zu einem Selpetersäuresalze sich verbinden. Antimon, Zinn, Tellur und Arsen werden nur oxydirt, die Oxyde aber, welche sauer sind, nicht gelöst, oder doch nur in sehr unbedeutender Menge. Der Grad, bis zu welchem der zersetzt werdende Säureantheil desoxydirt wird, ist verschieden je nach der Art des Metalls, dem Grade der Concentration der Säure und der Temperatur. Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium veranlassen mit nicht allzuconcentrirter Säure die Entstehung von Stickoxyd ($NO^2$), welches an und für sich farblos, an der Luft röthlichgelb wird in Folge von Sauerstoffabsorption und Verwandlung in Untersalpetersäure. Zink und Eisen mit Salpetersäure von bestimmter Verdünnung (1 officinelle Säure und 1½—2 Wasser) zusammengebracht veranlassen die Entstehung von Stickstoffoxydul (NO). Ist die Säure etwas weniger verdünnt, so wird ein Antheil Salpetersäure vollständig und gleichzeitig auch Wasser zersetzt, und es entsteht nebenbei salpetersaures Ammoniumoxyd mit oder ohne gleichzeitiges Auftreten von Stickstoffoxydul, ersteres bei Anwendung von Zink (nämlich: $12Zn + 15(NO^5 + Aq.) + 4HO = 12ZnONO^5 + NH^4O, NO^5 + NO$), letzteres bei Anwendung von Eisen (nämlich: $8Fe + 10(NO^5 + Aq.) + 4HO = 8FeONO^5 + NH^4O, NO^5$). Dasselbe findet auch mit Zinn statt, wobei jedoch zugleich auch Stickoxyd auftritt (nämlich: $11Sn + 14(NO^5 + Aq.) + 4HO = 11SnONO^5 + NH^4O, NO^5 + NO^2$). Schwefel, Phosphor, Iod und Kohle werden durch concentrirteste Salpetersäure zu Schwefel-, Phosphor-, Iod- und Kohlensäure oxydirt; die Einwirkung kann, besonders bei Phosphor und Kohle, bis zur Entzündung sich steigern. Wasserstoff in *statu nascente* wandelt die Salpetersäure in Wasser und Ammoniak um, und zwar veranlasst 1 Aeq. Salpetersäure die Entstehung von 1 Aeq. Ammoniak ($NO^5 + 8H = NH^3 + 5HO$), so dass sich darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure gründet. — Eine Mischung aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (1 : 3) wird gewöhnlich Königswasser (*Acidum chloro-nitrosum.* Ph. Germ.) genannt und zur Auflösung solcher Metalle benutzt, welche durch Salpetersäure allein nicht gelöst werden, z. B. Gold und Platin. Eine solche Mischung enthält neben freiem Chlor noch gechlorte Untersalpetersäure, $N{}^{O^2}_{Cl^2}$, welche beim Erwärmen der Mischung in einer Retorte bis nahe 100° in der sehr stark abgekühlten Vorlage zu einer rothen, bei + 7° siedenden Flüssigkeit sich verdichtet, deren Dampf gelbgrün gefärbt ist. Ueber 100° erwärmt zerfällt die gechlorte Untersalpetersäure in Chlor und gechlorte salpeterige Säure. Die gechlorte Untersalpetersäure kann auch unmittelbar durch Vereinigung von Chlor und Stickoxyd hervorgebracht werden.

Ueberführung in Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul.

Wirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe.

Nicht minder mannigfaltig als die Wirkung der Salpetersäure auf anorganische Körper ist deren Wirkung auf organische Substanzen, und auch hier bieten sich je nach der Concentration der Säure bei einen und denselben Substanzen grosse Verschiedenheiten dar. Die mehr als vierfach gewässerte Säure wirkt mehrentheils einfach oxydirend, es werden Wasser, gewöhnlich auch Kohlensäure und je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Oxydationsproducte erzeugt. Das Zimmtöl z. B. ($C^{18}H^8O^2$) wird zu Zimmtsäure ($C^{18}H^8O^4$), dieses zu Bittermandelöl ($C^{14}H^6O^2$) und darauf zu Benzoësäure ($C^{14}H^6O^4$), der Campher ($C^{10}H^8O$) wird zu Camphersäure ($C^{10}H^7O^3$) oxydirt. Die Kohlenhydrate werden endgiltig in Oxalsäure, die Fette in Bernsteinsäure verwandelt, und diese Endproducte widerstehen dann kräftig der weitern Einwirkung der Salpetersäure. Die einfach gewässerte Salpetersäure veranlasst, unter Ausscheidung von Wasser auf Kosten von Wasserstoff aus der organischen Substanz und von Sauerstoff aus einem Theile der Säure, die Entstehung von gewässerterer Säure und von sogenannten Nitroverbindungen, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff aus der ursprünglichen Verbindung durch ebensoviel Molecüle von $NO^4$ (Nitroxyl) substituirt sind. Die entstandenen nitrirten Körper sind neutral, wenn die ursprünglichen organischen Substanzen neutral waren; sie sind sauer, wenn die letzteren sauer waren. So liefert die vegetabilische Cellulose, in der Form von Baumwolle angewandt, zunächst Di- und dann Tri-Nitrocellulose oder sogenannte Schiessbaumwolle (vgl. S. 215); Mannit giebt Nitromannit (nämlich: $C^{12}H^{14}O^{12} + 6HONO^5 = C^{12}{}^{H^8}_{(NO^4)_6}O^{12} + 12HO$); Benzol = $C^{12}H^6$ giebt successiv Nitrobenzol $C^{12}{}^{H^5}_{NO^4}$ und Binitrobenzol $C^{12}{}^{H^4}_{(NO^4)^2}$

Nitroverbindungen.

Benzoësäure = $HO, C^{14}H^5O^3$ giebt Nitrobenzoësäure = $HO, C^{14}{}^{H^4}_{(NO^4)}O^3$; Carbolsäure = $HO, C^{12}H^5O$ wird successiv zu Bi- und Trinitrocarbolsäure = $HO, C^{12}{}^{H^3}_{(NO^4)^2}O$ und $HO, C^{12}{}^{H^2}_{(NO^4)^3}O$. Die Nitroverbindungen sind mehrentheils explosiv, manche sogar im hohen Grade. Aus manchen derselben können durch Anwendung reducirender Mittel (Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Wasserstoff *in statu nascente*, Eisenoxydulsalze) die ursprünglichen Substanzen restituirt werden (vgl. S. 216). Die nitrirten Säuren dagegen werden durch desoxydirende Mittel in Amidosäure (vgl. S. 315) übergeführt. So geht Nitrobenzoësäure unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel in Amidobenzoësäure (nämlich: $HO, C^{14}{}^{H^4}_{(NO^4)}O^3 + 6HS = HO, C^{14}{}^{H^4}_{(NH^2)}O^3 + 4HO + 6S$), Nitropropionsäure in Amidopropionsäure oder Alanin ($HO, C^6{}^{H^4}_{(NO^4)}O^3 + 6HS = HO, C^6{}^{H^4}_{(NH^2)}O^3 + 4HO + 6S$) über. Die nitrirten Kohlenwasserstoffe verhalten sich unter denselben Einflüssen wieder anders, sie werden unter Austritt von Wasser und Schwefel in stickstoffhaltige organische Basen verwandelt, so das Nitrobenzol in Anilin oder Phenylamin (nämlich: $C^{12}{}^{H^5}_{(NO^4)} + 6HS = 4HO + 6S + N^{H^2}_{C^{12}H^5}$), das Nitrotoluol oder Nitrobenzyl in Toluidin oder Benzylamin (nämlich: $C^{14}{}^{H^7}_{(NO^4)} + 6HS = 4HO + 6S + N^{H^2}_{C^{14}H^7}$).

Salpetersäure-Salze.

§ 179. Mit den basischen Oxyden vereinigt sich die Salpetersäure zu S a l p e t e r s ä u r e s a l z e n (*Sales nitrici, Nitrates*), in denen im normalen Zustande der Sauerstoffgehalt der Base zu dem der Säure sich verhält wie 1 : 5. Sie werden auch zuweilen im Allgemeinen S a l p e t e r genannt mit einem Beiworte, welches den basischen Bestandtheil andeutet und entweder dessen Name selbst ist oder eine gewisse charakteristische Eigenthümlichkeit des bezüglichen Salzes bezeichnet, woraus die Art der Base erkannt werden kann. So gebraucht man die Bezeichnungen: Kalisalpeter und prismatischer Salpeter für salpetersaures Kali, Natronsalpeter und cubischer Salpeter für salpetersaures Natron, flammender Salpeter für salpetersaures Ammon, Silbersalpeter für salpetersaures Silberoxyd, u. s. w. In der Glühhitze werden alle Salpetersäuresalze zersetzt; einige geben anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas und verwandeln sich dadurch in salpeterigsaure Salze, dann Sauerstoffgas mit Stickgas gemengt (salpetersaures Kali und Natron); andere, welche die Salpetersäure minder festhalten, geben Sauerstoffgas und Untersalpetersäure aus (salpetersaures Bleioxyd), noch andere verlieren noch leichter, zugleich mit dem Wasser, die Salpetersäure in unzersetzter Gestalt (salpetersaure Thonerde). Die Basis bleibt theils unverändert (Bleioxyd), theils höher oxydirt (Manganoxydul), theils reducirt (Silberoxyd) zurück. Das salpetersaure Ammon zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Entflammung (daher der Name *Nitrum flammans*) in Wasser, salpeterige Säure und Stickgas; bei einer 250° C. nicht übersteigenden Temperatur dagegen zerfällt es allmälig ohne Entflammung gerade auf in Wasser und Stickoxydulgas (nämlich: $NH^4O, NO^5 = 4HO + 2NO$). Brennbare, nicht metallische und leicht oxydirbare metallische Körper zersetzen die Salpetersäuresalze in der Glühhitze unter lebhafter, häufig mit Explosion verbundener Feuerentwickelung, besonders in Folge des dabei gasförmig auftretenden Stickstoffs (Schiesspulver vgl. S. 18). Auf glühende Kohlen gestreut, rufen die Salpetersäuresalze ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der Kohle hervor (chlorsaure, bromsaure und iodsaure Salze verhalten sich ähnlich) und hinterlassen einen alkalischen Rückstand, wenn die Base ein Alkali im engern Sinne war. Mit Chlorammonium erhitzt, werden die Salpetersäuresalze leicht und vollständig zersetzt. Die Salze mit alkalischer Basis werden hierbei in Chlormetalle verwandelt. Mit conc. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, geben die Salpetersäuresalze Salpetersäure aus, welche dadurch wahrnehmbar gemacht werden kann, dass man das fragliche Salz vorher mit etwas Kupferfeile vermischt. Die frei gemachte Salpetersäure wird durch das Kupfer zu Stickoxyd

Erkennung der Salpetersäure.

reducirt, welches mit der Luft in Berührung die Entstehung von rothgelben Dämpfen von Untersalpetersäure veranlasst. — In Wasser sind die Salpetersäuresalze mehrentheils reichlich löslich; doch werden hierbei einige wenige in der Art zersetzt, dass ein überbasisches Salz abgeschieden wird, während ein übersaures Salz in die Lösung übergeht, so besonders das salpetersaure Wismuthoxyd und die salpetersauren Quecksilbersalze. Wird zur Lösung eines Salpetersäuresalzes in Wasser soviel von einer schwefelsauren Indiglösung zugefügt, als gerade hinreicht, der Flüssigkeit eine bläuliche Färbung zu ertheilen, und darauf etwas conc. Schwefelsäure zugesetzt: so wird die blaue Indigfarbe entweder sogleich oder bei gelindem Erwärmen der Mischung zerstört (bromsaure, iodsaure und chlorsaure Salze verhalten sich ähnlich). Wird zur wässerigen Lösung eines Salpetersäuresalzes eine verhältnissmässig reichliche Menge von einer conc. Eisenvitriollösung und darauf conc. reine Schwefelsäure zugesetzt, indem man den Probirkelch mit der Mischung etwas geneigt haltend die Schwefelsäure langsam herabfliessen lässt, so kommt eine mehr oder weniger dunkle (rosenrothe, purpurrothe oder braune, je nach der Menge vorhandenen Salpetersäuresalzes) Färbung der mittleren Flüssigkeitsschicht zum Vorscheine. Dies ist jedenfalls das unzweideutigste Kennzeichen der Salpetersäure (überhaupt der Sauerstoff-Stickstoffverbindungen, mit Ausnahme des Stickstoffoxyduls) und wird bedingt durch Bildung einer Verbindung von Stickoxyd mit Eisenoxydulsalz (nämlich: $10\,FeOSO^3 + 3HOSO^3 + NO^5 + Aq. = 3(Fe^2O^3 3SO^3) + (4FeOSO^3, NO^2) + Aq.$), welcher diese Farbe eigenthümlich ist. Wenn das betreffende Salz an und für sich beim Zusatz der Eisenvitriollösung getrübt wird, so ist es besser, behufs der Prüfung auf Salpetersäure, dasselbe vorher durch kohlensaures Natron zu zersetzen, abzufiltriren, das Filtrat mittelst verdünnter reiner Schwefelsäure fast zu neutralisiren und damit nun entweder unmittelbar oder, bei grosser Verdünnung, nach vorgängiger Verdunstung die obige Prüfung anzustellen. In Betreff der Erkennung von Salpetersäuresalzen in sehr verdünnten Lösungen, so in natürlichen Wässern, vgl. § 40 S. 63).

---

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist nicht selten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und geschieht mehrentheils indirect. Zwei Methoden der Art sind unter andern die von Stein und die von Pelouze. Die erstere gründet sich auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, wenn erstere in Salzsäure gelöst mit einem Salpetersäuresalz erwärmt wird, und wird folgendermaassen ausgeführt. Das Salpetersäuresalz mit alkalischer Basis (ist es nicht ein solches, so wird es durch Behandlung mit kohlensaurem Natron in ein solches verwandelt) wird mit der dreifachen Menge arseniger Säure gemischt, darauf in conc. Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak übersättigt und das Gemisch mit ammoniakalischer Bittersalzlösung gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, bei + 100° getrocknet, dann gewogen. Derselbe ist $AmO\,2MgO, AsO^5HO = 190$ und entspricht 1 Aeq. Salpetersäure = 54, also $\frac{190}{54} = 3{,}52$. Folglich:

$$\frac{x\,AmO\,2MgO,\ AsO^5HO}{3{,}52} = x\,NO^5.$$

Die Methode von Pelouze beruht auf der Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid, wenn eine Lösung des ersteren in überschüssiger Salzsäure mit einem Salpetersäuresalz erwärmt wird. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man fügt eine gewogene Menge des Salpetersäuresalzes zu einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure, welche man *ex tempore* durch Auflösen von Clavierdraht in der 40fachen Menge officineller Salzsäure bereitet, erhitzt zum Sieden und bestimmt dann das entstandene Eisenchlorid oder vielmehr das verschwundene Eisenchlorür, oder noch kürzer das durch übermangansaures Kali nicht mehr erkennbare Eisen. $6FeCl + 3HCl + NO^5 + Aq. = 3Fe^2Cl^3 + 3HO + NO^2$. $6Fe = 168 = NO^5 = 54$, also $\frac{168}{54} = 3{,}11$, folglich: $\frac{xFe}{3{,}11} = x\,NO^5$. — (Ueber die Mängel dieser Methode, ebenso über die S. 378 erwähnte Bestimmung

der Salpetersäure durch Ueberführung in Ammoniak mittelst nascirenden Wasserstoffes vgl. Anleit. z. quantitav. chem. Analyse v. Fresenius. 6. Aufl. S. 519 u. ff.).

## 2. Rothe Salpetersäure.

(*Acidum hypo-nitrico-nitricum.*)

**Rothe Salpetersäure.** **Gewinnung derselben.**

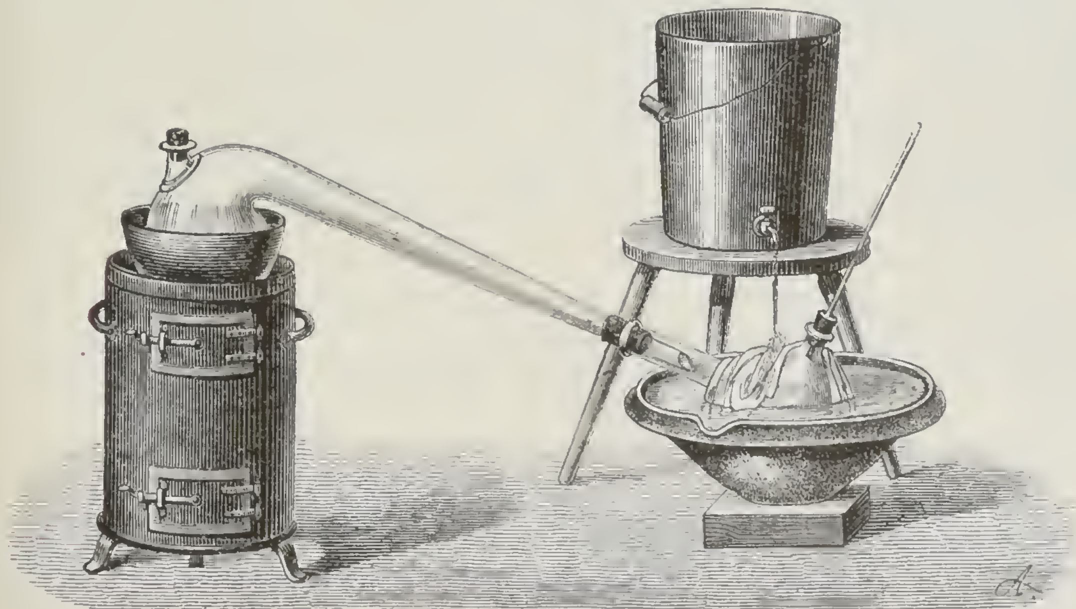
§ 180. Wird salpetersaures Kali mit nur soviel concentrirter Schwefelsäure, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlich, also auf 12 Gewichtsth. vollkommen trockenes salpetersaures Kali $6\frac{1}{2}$ Gewichtsth. höchst conc. Schwefelsäure, in einer geräumigen Retorte mit gut abgekühlter tubulirter Vorlage, welche letztere mit einem Gasableitungsrohr versehen ist, der Destillation bei allmälig bis zum Glühen des Kapellenbodens gesteigertem Feuer unterworfen, so wird zunächst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt; es destillirt Salpetersäurehydrat über, während in der Retorte unzersetzter Salpeter und zweifach-schwefelsaures Kali zurückbleiben, nämlich:



$$2KONO^5 + 2HOSO^3 = HONO^5 + (KONO^5 + KO.HO.2SO^3).$$

Erst wenn die Temperatur durch allmälige Steigerung des Feuers 200° C. und darüber erreicht, tritt zwischen den beiden letzteren Salzen eine Reaction ein. Die zweite Hälfte des Salpeters wird nun allmälig ebenfalls zersetzt, dabei aber zerfällt das Salpetersäurehydrat in Folge der hohen Temperatur in Sauerstoff und Untersalpetersäurehydrat ($HONO^5 = O + HONO^4$), welches in dem zuerst überdestillirten Salpetersäurehydrat zu einer rothgelben Flüssigkeit sich löst, während der Sauerstoff mit Untersalpetersäuredampf gemengt gasförmig durch das Gasableitungsrohr entweicht. In der Retorte bleibt einfach-schwefelsaures Kali zurück, welches durch heisses Wasser ausgezogen werden kann. Die Retorte muss geräumig sein, weil die zähflüssige Masse zuletzt aufschäumt in Folge des sich innerhalb derselben entwickelnden Gases.

Fig. 106.



Im Kleinen kann die rothe rauchende Salpetersäure auch mit Vortheil dargestellt werden, indem man Untersalpetersäuredampf, durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,36 auf $\frac{1}{10}$ Stärkemehl erzeugt, oder Stickoxydgas, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth auftritt, durch conc. Salpetersäure absorbiren lässt. — Noch eine andere, in pharmaceutischen Laboratorien leicht auszuführende Bereitungsweise rauchender rother Sal-

Bereitung rother Salpetersäure nach Brunner.

petersäure ist von Prof. Brunner mitgetheilt worden. Man mischt 100 Th. chlorfreien Salpeter mit 3½ Th. Stärkemehl, bringt das Gemenge in eine tubulirte Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu ⅓ angefüllt wird, giesst darauf 100 Th. concentrirteste engl. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht und führt die Destillation durch sehr gelinde Erwärmung und bei guter Abkühlung der Vorlage aus (Fig. 106). Diese letztere ist tubulirt und mit einem Gasableitungsrohr versehen, welches die nicht verdichteten Dämpfe entweder nach dem Schornstein oder besser in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, ableitet. Man erhält 60 Th. vollkommen reine, stark roth gefärbte, rauchende Säure, und in der Retorte bleibt saures schwefelsaures Kali zurück, welches sehr leicht herausgewaschen werden kann. Salpeter und Stärke müssen sehr trocken angewandt werden.

Deren Eigenschaften.

Die rothe untersalpetersäurehaltige Salpetersäure führt in den Pharmakopöen den Namen *Acidum nitricum fumans;* richtiger und minder zweideutig (denn auch die concentrirte farblose reine Salpetersäure raucht an der Luft) würde der Name *Acidum nitricum fumans rubrum* oder *Acidum hyponitrico-nitricum* sein. Es ist eine gelbrothe Flüssigkeit, welche noch dunklere gelbrothe Dämpfe ausstösst, bei 14° C. ein spec. Gew. = 1,52—1,56 besitzt und bei — 40° zu einer sehr dunkelrothen Masse erstarrt. Durch eine fractionirte Destillation bei niederer Temperatur und starker Abkühlung der Vorlage kann sie in überdestillirende Untersalpetersäure und zurückbleibende gewässerte Salpetersäure geschieden werden. Beim Zugiessen von wenig Wasser wird sie unter Entwickelung von Stickoxydgas olivengrün, durch mehr blassblau, durch noch mehr farblos. Durch Zusatz von conc. Schwefelsäure zu der farblosen Flüssigkeit erscheinen diese Farben in der umgekehrten Ordnung wieder. Die farblose Mischung ist als eine Auflösung von Stickoxydgas in wasserreicher, die blaue als eine Auflösung von salpeteriger Säure, der die blaue Farbe eigenthümlich ist, die grüne endlich als ein Gemenge von salpeteriger Säure, Untersalpetersäure und gewässerter Salpetersäure zu betrachten. Die untersalpetersäurehaltige Salpetersäure ist viel geneigter, Sauerstoff an andere Körper unter starker Wärme- und sogar Feuerentwickelung abzugeben, als die ebenso concentrirte farblose Salpetersäure, wie denn überhaupt die letztere vorzüglich nur dann die Metalle oxydirt, wenn sie salpeterige Säure beigemengt enthält. Diese bildet zuerst unter Ausscheidung von Stickoxyd ein salpeterigsaures Salz, welches im Entstehen durch die Salpetersäure in ein salpetersaures verwandelt wird. Die hierbei ausgeschiedene salpeterige Säure, so wie diejenige, welche aus der Salpetersäure durch das Hinzutreten des Stickoxyds erzeugt wird, zersetzt sich mit einem neuen Antheile von dem Metalle in Stickoxyd und salpeterigsaures Metalloxyd u. s. f. Hierbei nimmt die Menge der salpeterigen Säure und damit auch die Reaction immer mehr zu.

---

Untersalpetersäure.

Die Untersalpetersäure (*Acidum hyponitricum*) kann auch rein gewonnen werden durch trockene Destillation von vollkommen trockenem, fein zerriebenem, salpetersaurem Bleioxyd aus einer Porcellanretorte mit gut abgekühlter, dicht anlutirter, tubulirter Vorlage, welche mit einem Gasableitungsrohr versehen ist. Das Salz zerfällt hierbei in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure (nämlich: $PbONO^5 = PbO + O + NO^4$). Sie krystallisirt bei — 20° in farblosen Säulen, giebt bei — 10° eine fast farblose Flüssigkeit, welche mit Zunahme der Temperatur allmälig blassgelb, dann pomeranzengelb, endlich rothgelb sich färbt. Da diese Säure keine selbständigen Salze, wie z. B. die Unterschwefelsäure, sondern bei

der Neutralisation mit Basen ein Gemenge aus salpetersauren und salpeterigsauren Salzen liefert, so ist sie in der Wirklichkeit als eine Doppelsäure, nämlich als salpetersaure salpeterige Säure (*Acidum nitroso-nitricum*) zu betrachten, nämlich $2NO^4 = NO^3,NO^5$. Merkwürdig ist aber, dass der Körper $NO^4$ in vielen organischen Verbindungen gleich dem Chlor, Brom und Iod als substituirendes Element (Nitroxyl) eintritt. In solchen Verbindungen wird derselbe zuweilen der Kürze wegen durch X ausgedrückt (vgl. S. 314 u. 378). Untersalpetersäure.

---

Salpeterige Säure: Giesst man zu 92 Gewichtsth. Untersalpetersäure, welche bis auf — 20° abgekühlt ist, allmälig in einem feinen Strahle 45 Gewichtsth. Wasser und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destilirapparate, dessen Vorlage mit einer Kältemischung umgeben ist, nur so lange, bis die Temperatur auf + 25° C. gestiegen ist, so erhält man ein blaues Destillat von salpeteriger Säure ($NO^3$) und in der Retorte bleibt fünffach-gewässerte Salpetersäure zurück. Die salpeterige Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche noch unter 0° siedet, darüber hinaus erwärmt in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt ($2NO^3 = NO^2 + NO^4$), sich in eiskaltem Wasser mit blauer Färbung löst, über 0° aber darin sich in Stickoxyd und Salpetersäure umwandelt, nämlich $3NO^3 + Aq. = 2NO^2 + (NO^5 + Aq.)$. — Salpetersaures Kali und Natron gehen bei bis zum gelinden Glühen gesteigerter Erhitzung unter Entweichen von Sauerstoffgas in salpeterigsaure Salze über, welche bei stärkerem Glühen eine weitere Zersetzung erleiden. Die salpeterig-sauren Salze sind mehrentheils in Weingeist und auch in Wasser reichlich löslich, eine Ausnahme bilden das Silbersalz und das kalihaltige Kobaltoxydsalz (vgl. Kobalt). Sie zersetzen in neutraler und saurer wässeriger Lösung den Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von salpetersaurem Ammon, nämlich: $2NO^3 + 4HS = NH^4O,NO^5 + 4S$. Sie entfärben in saurer Lösung die Lösung des übermangansauren Kali augenblicklich und machen aus Iodkaliumlösung Iod frei. Die salpeterigsauren Alkalien in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht zerfallen in Stickoxyd und salpetersaures Salz mit überschüssiger Basis ($3KO\,NO^3 = 2KO + KONO^5 + 2NO^2$). Salpeterigsaures Ammon zerfällt unter ähnlichen Verhältnissen in Wasser und Stickgas ($NH^4O,NO^3 = 4HO + 2N$). Charakteristisch für die salpeterigsauren Salze ist besonders die Entwickelung rothgelber Dämpfe beim Hinzufügen von Schwefelsäure, welche Erscheinung auf dem Zerfallen der freigemachten salpeterigen Säure in Salpetersäure, Untersalpetersäure und Stickoxyd beruht. Pharmaceutisch angewandt ist salpeterigsaures Kali. Ueber Erkennung von salpeterigsauren Salzen in sehr verdünnter Lösung, so in Regen- und Brunnenwasser, vgl. S. 63. Zu gleichem Zwecke hat O. Maschke auch eine blaue Molybdänsäure-Lösung empfohlen (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie XII. S. 384 u. ff.). Salpeterige Säure.

---

Stickoxyd ($NO^2$) tritt rein auf beim Auflösen gewisser Metalle (Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth) in mässig verdünnter Salpetersäure. ¼ der Säure wird dabei in Stickoxyd, das Metall in salpetersaures Metalloxyd verwandelt (vgl. S. 378). Es ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches, nicht condensirbares Gas, geht an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in rothgelben Dampf von Untersalpetersäure über, ist daher unathembar, wird von Lösungen von Eisenoxydulsalzen, ebenso auch von Eisenchlorür unter tiefbraunschwarzer Färbung der Flüssigkeit nahezu in dem Verhältnisse von 1 Molecül auf 4 Molecüle von dem Eisensalz absorbirt. — Durch nascirenden Wasserstoff wird das Stickoxyd in einen eigenthümlichen basischen Körper, von W. Lossen, dem Entdecker, Hydroxylamin genannt, übergeführt, welcher aber nur in wässeriger Lösung und in Verbindung mit Säuren, welche Verbindungen krystallisirbar sind, sich darstellen lässt. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $= NH^3O^2$, das salzsaure Salz ist $NH^3O^2,HCl$, das schwefelsaure $= NH^3O^2,HOSO^3$ u. s. w. (vgl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. 1869, S. 671). Lossen benutzte zur Darstellung dieses merkwürdigen Körpers Salpetersäureäther, welchen er mit granulirtem Zinn und mässig verdünnter Salzsäure in Wechselwirkung setzte (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplb. Stickoxyd.

VI, S. 220 u. ff.). — Mit einer wässerigen Lösung von schwefeligsaurem Kali in Wechselwirkung gesetzt, wird Stickoxydgas allmälig zu Stickoxydulgas reducirt unter Verminderung des Volums um die Hälfte.

---

Stickoxydul. Stickoxydul (NO) wird besonders rein gewonnen durch Erhitzen von reinem salpetersauren Ammon in einer Retorte oder einem Glaskolben mit Gasableitungsrohr innerhalb 200—250° C. Bei stärkerer Erhitzung kann leicht eine Verunreinigung des Gases durch Zersetzungsproducte anderer Art, besonders Stickoxydgas, sogar feurige Verpuffung eintreten. Das salpetersaure Ammon zerfällt hierbei gerade auf in Wasser und Stickoxydul, nämlich: $NH^4O,NO^5 = 4HO + 2NO$. 100 Grm. des Salzes liefern etwas über 25 Liter Gas. Es wird von kaltem Wasser nahehin zu gleichem Volum, viel weniger von heissem Wasser und von einer gesättigten Kochsalzlösung absorbirt. Das Stickoxydulgas, von schwachem nicht unangenehmen Geruche und Geschmack, nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, ist athembar und bringt dabei eine eigenthümliche berauschende Wirkung hervor, daher auch die dafür üblichen Benennungen Lustgas, lachenmachendes Gas. Wird das Einathmen über vier Minuten hinaus fortgesetzt, so können leicht üble Zufälle eintreten. Ein glimmender Spahn entflammt sich darin wie in Sauerstoffgas; Phosphor lässt sich darin durch Berührung mit einem heissen Körper nicht entzünden; einmal entzündet, brennt er aber mit Lebhaftigkeit weiter fort; schwachbrennender Schwefel in Stickoxydulgas gebracht verlöscht, hat man aber denselben vorher mittelst Sauerstoffgases in lebhaftes Brennen versetzt, so brennt er mit gelbrother Flamme weiter. Mit Wasserstoffgas giebt es Knallgas. Es ist verflüssigbar, bei 0° bedarf es hierzu eines Druckes von mehr als 30 Atmosphären, bei — 40° von nur 10 Atmosphären. Der Siedpunkt des tropfbarflüssigen Stickoxyduls liegt bei nahe — 100°. Lässt man flüssiges Stickoxydul an der Luft verdampfen, indem man das dasselbe enthaltende Gefäss öffnet, so findet dabei eine bis auf unter — 100° gehende Abkühlung statt, so dass ein Theil der Flüssigkeit fest wird. Man hat flüssiges Stickoxydul oder ein Gemenge des starren mit Aether zur Hervorbringung von weit unter — 100° gehenden Temperaturerniedrigungen benutzt. Kalium, welches in höherer Temperatur das Stickoxydulgas unter Erglühen sehr leicht zersetzt unter Ausscheidung eines gleich grossen Volums Stickgases, schwimmt darauf, ohne auf das Flüssige Wirkung auszuüben.

Stickstoffoxydul.

---

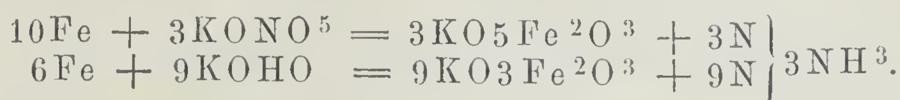
Sämmtliche Oxyde des Stickstoffes veranlassen, wenn sie, mit einem Uebermaass von Wasserstoffgas gemengt, mit erhitztem schwammigen Platin in Berührung gebracht werden, die Entstehung von Wasser und Ammoniak (Kuhlmann).

## Stickstoff und Wasserstoff.

### Ammoniak und Ammonium.

Entstehung von Ammoniak. § 181. Ammoniak kann nicht durch unmittelbare Vereinigung seiner gasigen Elemente hervorgebracht werden, entsteht aber unter manigfaltigen Verhältnissen, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens bei Abwesenheit von Wasser und Säure zusammentreffen, so z. B. wenn ein Gemenge aus 3 Gewichtsth. salpetersaurem Kali und 5 Gewichtsth. Kalihydrat mit einem Uebermaasse von metallischem Eisen, oder wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit einem Uebermaasse von Natronhydrat oder besser einem Gemenge aus diesem letztern und Aetzkalk geglüht werden. In dem auftretenden Ammoniak sind mit 1 At. Stickstoff 3 At. Wasserstoff verbunden, somit $Ak = NH^3 = 17$. Der

Vorgang bei der zuerst erwähnten Entstehungsweise des Ammoniaks lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



$$\left.\begin{array}{l} 10Fe + 3KONO^5 = 3KO5Fe^2O^3 + 3N \\ 6Fe + 9KOHO = 9KO3Fe^2O^3 + 9N \end{array}\right\} 3NH^3.$$

Ist aber gleichzeitig freies Wasser und freie Säure vorhanden, so tritt der Stickstoff-Wasserstoff in Form eines Ammoniumoxydsalzes auf, so z. B. bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf gewisse Metalle (vgl. S. 378), ferner bei der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper von complexer Zusammensetzung, wie z. B. der albuminösen und der leimgebenden Körpertheile, der thierischen Excrete u. d. m. Im Ammonium sind mit 1 At. Stickstoff 4 At. Wasserstoff verbunden, somit Am = $NH^4$ = 18. Das Ammoniumoxyd oder Ammon (entsprechend dem Ausdrucke Natron für Natriumoxyd) ist AmO oder $NH^4,O$ = 26. Das bei den eben zuletzt angeführten Processen auftretende Ammoniumsalz ist wesentlich kohlensaures Ammon (daher auch dessen Gegenwart in der Luft, im Regenwasser u. s. w.), gemengt mit mehr oder weniger fremden Nebenproducten, so in dem durch Destillation gefaulten Harns gewonnenen *Spiritus Urinae* und in dem durch trockene Destillation thierischer Körpertheile (Hirschhorn, Knochen, Horn, getrocknetes Blut) gewonnenen sogenannten Hirschhorngeist (*Spiritus Cornu Cervi foetidus*).

Ueberführung roher ammoniakalischer Producte in Salmiak.

Behufs der Entfernung der fremden Stoffe werden diese Producte mit Schwefelsäure entweder unmittelbar oder mittelbar neutralisirt und die neutrale Lösung verdunstet. Die trockene Masse, welche nun schwefelsaures Ammon enthält, wird bei Zutritt der Luft bis zu etwa 200° erhitzt, wodurch die fremden Einmengungen theils verflüchtigt, theils zerstört werden, darauf von Neuem mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Filtration von den kohligen Theilen gereinigt und abermals eingetrocknet. Das nun in dieser Weise gereinigte schwefelsaure Ammon wird mittelst Chlornatrium (Kochsalz) zunächst auf nassem Wege in Chlorammonium verwandelt (nämlich: $AmOSO^3 + NaCl = NaOSO^3 + AmCl$), und dieses dann weiter durch Sublimation gereinigt, in dieser Form kommt nun gewöhnlich das Ammonium unter dem Namen Salmiak (*Sal Ammoniacum* *) in den Handel und giebt das Material ab, dessen man sich mehrentheils zur Darstellung der Ammoniak- und Ammoniumpräparate bedient. Das Ammonium selbst ist nicht isolirbar, kann aber auf Quecksilber übertragen und so dessen Metallität nachgewiesen werden.

Gewinnung reinen Ammoniaks.

Das Ammoniak, $NH^3$ = 1 Aeq. oder ein Molecül = 17, wird rein gewonnen, indem man Chlorammonium mit Aetzkalk gemengt, mit oder ohne Wasser, in einem Destillationsapparate (vgl. § 183) erhitzt. Es entstehen Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak, nämlich: $NH^4Cl + CaO = (CaCl, HO) + NH^3$, welches letztere gasförmig entweicht. — Das Ammoniakgas besitzt ein spec. Gew. = 0,588, ist farblos, von höchst stechendem Geruch

*) *Sal Ammoniacum* bedeutet übrigens bei den alten griechischen und römischen Schriftstellern Steinsalz. Des wirklichen Salmiaks geschieht erst bei den arabischen Schriftstellern des 12. Jahrhunderts unter dem Namen *Sal armeniacum* oder *armoniacum*, d. h. aus Armenien stammendes Salz, Erwähnung. Lange Zeit wurde der Salmiak aus Aegypten eingeführt, wo man ihn aus dem Russe von verbranntem Kameelmiste gewann.

und Geschmack, nicht athembar, an der Luft nicht entzündlich, wohl aber in reinem Sauerstoffgas; durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtbar, sogar krystallisirbar (bei — 80° C.); in Wasser und Weingeist in sehr reichlicher Menge unter Wärmeentwickelung löslich, damit den sogenannten wässerigen und geistigen Salmiakgeist (vgl. § 183) darstellend, welche dem Gewichte nach 10 Proc. Ammoniak enthalten. Doch kann es vom Wasser in noch viel reichlicher Menge aufgenommen werden. Eine bei + 14° C. gesättigte wässerige Lösung enthält davon 36 % und besitzt ein spec. Gew. = 0,8844 (Carius). Eine gesättigte wässerige Chlorcalciumlösung absorbirt nahe an 50 Proc. (W. Weyl) und giebt es bei mässiger Erwärmung wieder ab (vgl. Poggendorf's Ann. B. 123, S. 362).

Ueberführung des Ammoniaks in Amid.

Durch den elektrischen Funken und ebenso wenn es durch eine rothglühende, mit Porcellanstücken gefüllte, Porcellanröhre strömen gelassen wird, wird das Ammoniak unter Verdoppelung des Volums in ein Gemenge von 3 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Stickgas zerlegt. — Platinschwamm in einem Gemenge aus Ammoniakgas und Sauerstoffgas erwärmt, verwandelt es in Salpetersäure und Wasser. Ein zum Glühen erhitzter Platindraht über gesättigten wässerigen Salmiakgeist gehalten, fährt fort zu glühen unter Bildung von salpetrigsaurem Ammon. — Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, veranlasst die Bildung von Cyanammonium. — Mit Kalium in Berührung wird das trockene Ammoniakgas (man bedient sich zum Austrocknen geschmolzenen Aetzkalis) ebenfalls zersetzt; es wird auf 1 At. Kalium 1 At. Wasserstoff entwickelt und eine Verbindung von Kalium mit einem wasserstoffärmeren Stickstoff-Wasserstoff, Amid = $NH^2$ = Ad genannt, erzeugt, welche jedoch ebenso wenig wie Ammonium in isolirter Form bekannt ist, aber in noch vielen Verbindungen als Paarling oder als Bestandtheil eines solchen eintritt. — Die Chloroide (Chlor, Brom, Iod) zerlegen das Ammoniak in eigenthümlicher ungleicher Weise. Chlor und Brom geben bei Uebermaass von Ammoniak (in wässeriger Lösung) Stickgas und Chlor- oder Bromammonium; bei Uebermaass von Chlor entsteht neben Chlorwasserstoff auch Chlorstickstoff $NCl^3$ (vgl. S. 372), welcher durch eine wässerige Lösung von Bromkalium in Chlorkalium und Bromstickstoff übergeführt wird. Iod giebt Iodammonium und Diiodamin ($N^{H}_{I^2}$), gewöhnlich auch Iodstickstoff genannt (vgl. Poggend. Ann. B. 119. S. 421 u. ff.). Alle diese Stickstoffverbindungen sind sehr explosiv, daher gefährlich zu handhaben. — Die Wasserstoffverbindungen der Chloroide (Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff) verwandeln das Ammoniak in Ammoniumhaloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodammonium).

Ueberführung in Ammoniumsalze.

Kommt Ammoniak bei Anwesenheit von Wasser mit einer Sauerstoffsäure zusammen, so entsteht unter Aufnahme der Elemente eines Moleculs Wasser, auf 1 Molecül Ammoniak und 1 Molecül einer einbasischen Säure ein neutrales Sauerstoffammoniumsalz oder Ammoniumoxydsalz, nämlich: $NH^3 + HO + S. = NH^4O,S$, wenn S irgend eine einbasische Sauerstoffsäure bedeutet. Bringt man aber trockenes Ammoniakgas mit einer wasserleeren Sauerstoffsäure in Wechselwirkung, so findet eine tiefer eingehende Reaction statt. Es zerfallen 2 Molecüle Ammoniak in Amid und Ammonium; das letztere verwandelt sich auf Kosten eines Theils der Säure in Ammoniumoxyd (schlechtweg auch Ammon genannt) welches mit einem

andern Antheile Säure zu Ammoniumoxyd- oder Ammonsalz sich vereinigt, während der Rest des zersetzten Säurentheils an das Amid tritt und damit eine Verbindung bildet, die als Paarling in die Zusammensetzung des Ammonsalzes eingeht und dessen Eigenthümlichkeiten in besonderer Weise modificirt.

Carbamid und Carbaminsäure.

So verdichten sich 4 Vol. trockenes Kohlensäuregas und 8 Vol. Ammoniakgas zu einem festen Körper, aus kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Carbamid als Paarling, d. h. carbaminsaures Ammoniumoxyd, bestehend, nämlich:



$$2CO^2 + 2NH^3 = NH^2CO + NH^4O, CO^2 \text{ oder } NH^4O, (NH^2CO)CO^2.$$

Sulfamid und Sulfaminsäure.

Dasselbe findet zwischen wasserleerer Schwefelsäure und wasserleerem Ammoniak statt; es entsteht schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Sulfamid gepaart, nämlich:



$$2NH^3 + 2SO^3 = NH^2SO^2 + NH^4OSO^3 \text{ oder } NH^4O, (NH^2SO^2)SO^3,$$

d. h. sulfaminsaures Ammoniumoxyd. Mit Wasser in Berührung gehen diese Verbindungen allmälig durch Aufnahme von Wasserelementen in reine Ammoniumoxydsalze über, und die Lösung bietet nun die Reactionen des betreffenden Salzes dar, was anfangs nicht der Fall ist.

Das wasserleere Ammoniak ist übrigens auch fähig als solches mit vielen Haloid- und Sauerstoffsalzen, ähnlich dem Wasser, sich zu verbinden. So wird es z. B. in grosser Menge und in bestimmten Verhältnissen von Chlorcalcium, Chlorsilber, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w. absorbirt.

---

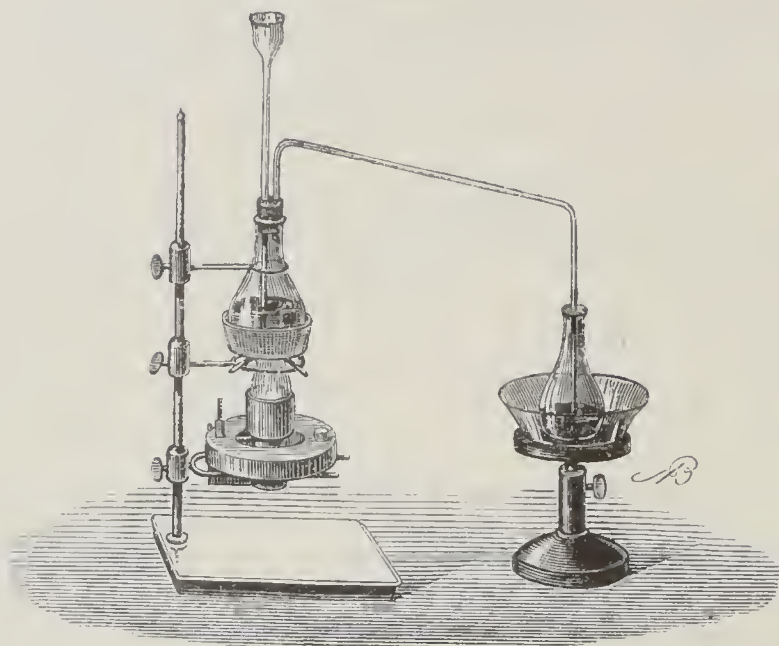
Chemisches Verhalten der Ammoniumsalze.

§ 182. Die Ammoniumsalze, *Sales ammonici*, sind meistens in Wasser löslich, die Lösung röthet mehrentheils Lackmuspapier. Sie sind leicht daran erkenntlich, dass beim Zusammenbringen mit gelöschtem Kalk oder Aetzkaliflüssigkeit Ammoniak daraus entwickelt wird, welches theils durch den Geruch, theils durch Blauwerden eines darüber gehaltenen Streifens feuchten rothen Lackmuspapiers, ebenso auch an dem sich bildenden Nebel beim Darüberhalten eines mit nichtrauchender Salzsäure benässten Glasstabes, endlich an der entstehenden Schwärzung beim Einleiten der Dämpfe in etwas von einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sich erkennen lässt (vgl. Abschn. III, § 16). Ausserdem werden Lösungen von Ammoniumsalzen durch Platinchoridlösung, welche etwas freie Salzsäure enthält, durch Weinsäurelösung, und ebenso durch eine conc. Lösung von schwefelsaurer Thonerde in ähnlicher Weise wie Kaliumsalze gefällt. Der Platinniederschlag ist Ammoniumplatinchlorid (vgl. S. 371), der Weinsäureniederschlag ist saures weinsaures Ammon (AmO HOT), der Thonerdeniederschlag ist Ammonalaun ($AmO\,Al^2O^3 4SO^3 24HO$)*). — In der Hitze verhalten sich die Ammoniumsalze verschieden. Die Haloidsalze verdampfen unzersetzt, die Sauerstoffsalze erleiden mehrentheils eigenthümliche Zersetzungen, und nur wenige sind unzersetzt verflüchtigbar, so das kohlensaure und essigsaure Salz.

*) In Betreff der Erkennung von Ammoniak oder Ammonsalzen in sehr verdünnten Flüssigkeiten, z. B. in Regen-, Fluss- oder Quellwasser, vgl. § 40 S. 63. — Ist die fragliche Flüssigkeit weingeisthaltig, z. B. Wein, Bier, so wird dieselbe zunächst mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert, der Weingeist abgedunstet oder abdestillirt und mit dem wässerigen Rückstande in der angegebenen Weise verfahren. Anstatt der Retorte kann auch ein Apparat, wie in Fig. 107 dargestellt, benutzt werden. In der kleinen Vorlage ist ein wenig reines Wasser vorgeschlagen, oberhalb welchem das Abzugsrohr ausmündet.

Manche Ammoniumsauerstoffsalze liefern beim Erhitzen theils für sich allein, theils in Berührung mit die Wasserbildung hervorrufenden Agentien, so z. B. wasserleere Phosphorsäure, ganz eigenthümliche Producte. Es tritt nämlich der Wasserstoff des Ammoniums entweder zur Hälfte oder ganz mit der entsprechenden Menge Sauerstoff verbunden in Form von Wasser aus; was dann von der ur-

Fig. 107.



**Ueberführung in Amide und Nitrile.**

sprünglichen Verbindung zurückbleibt, stellt sich im ersten Falle als gepaartes Amid, im zweiten als eine Cyanverbindung, hier auch Nitril*) genannt, dar. So liefert:

1. oxalsaures Ammoniumoxyd = $NH^4O, C^2O^3$
   im ersten Falle: Wasser und Oxamid = $2HO + NH^2, C^2O^2$,
   im zweiten Falle: Wasser und Cyan (Oxalnitril) = $4HO + C^2N$;
2. ameisensaures Ammoniumoxyd = $NH^4O, C^2HO^3$
   im ersten Falle: Wasser und Formamid = $2HO = NH^2, C^2HO^2$,
   im zweiten Falle: Wasser und Cyanwasserstoff (Formonitril) = $4HO + H, C^2N$;
3. essigsaures Ammoniumoxyd = $NH^4O, C^4H^3O^3$
   im ersten Falle: Wasser und Acetamid = $2HO + NH^2, C^4H^3O^2$,
   im zweiten Falle: Wasser und Cyanmethyl (Acetonitril) = $4HO + C^2H^3, C^2N$.

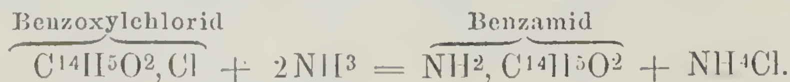
*) Der Entstehungsweise der Nitrile analog ist das Verhalten des salpetrigsauren und des salpetersauren Ammons in der Wärme (vgl. S. 383 u. 379), und damit in näherer Beziehung ist auch die von Schönbein beobachtete Bildung von salpetrigsaurem Ammon beim Verdunsten von Wasser in der Luft (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 124, S. 1).

Die gepaarten Amide entstehen übrigens ausser in der angegebenen Weise noch unter andern Verhältnissen, so z. B. durch Behandlung der neutralen einfachen Aethersalze mit wässerigem Ammoniak, wobei neben dem Amid auch Alkohol auftritt, z. B.



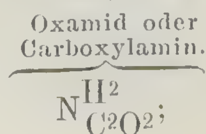
$$\underbrace{C^4H^5O, C^2O^3}_{\text{oxals. Aethyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{NH^2, C^2O^2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Weingeist}},$$

ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen der sauerstoffhaltigen Säureradicale, unter gleichzeitiger Erzeugung von Salmiak, z. B.

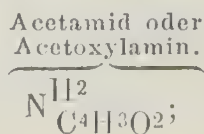


$$\underbrace{C^{14}H^5O^2, Cl}_{\text{Benzoxylchlorid}} + 2NH^3 = \underbrace{NH^2, C^{14}H^5O^2}_{\text{Benzamid}} + NH^4Cl.$$

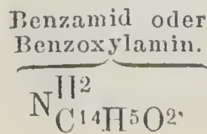
Die Amide lassen sich somit auch als Ammoniake betrachten, deren 1 At. Wasserstoff durch 1 Molec. eines sauerstoffhaltigen Säureradicals substituirt ist, somit als Amine (vgl. § 184), z. B.



$$\underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^2O^2\end{matrix}}_{\text{Oxamid oder Carboxylamin.}};$$

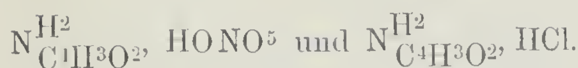


$$\underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}}_{\text{Acetamid oder Acetoxylamin.}};$$



$$\underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}}_{\text{Benzamid oder Benzoxylamin.}}.$$

was allerdings der Fähigkeit gewisser Amide, mit Säuren unter ähnlichen Verhältnissen wie Ammoniak sich zu verbinden, entspricht; so giebt Acetamid die Verbindungen

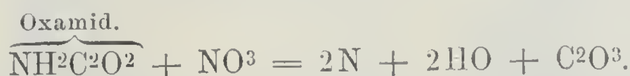


$$N^{H^2}_{C^4H^3O^2}, HONO^5 \text{ und } N^{H^2}_{C^4H^3O^2}, HCl.$$

Im Allgemeinen sind aber die Amide neutrale Körper.

Verhalten der Amide gegen Wasser, und salpeterige Säure.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser, besonders unter höherem Drucke, und noch schneller bei gleichzeitiger Gegenwart von Säuren oder Alkalien werden aus den gepaarten Amiden unter Zutritt von Wasserelementen die ursprüngliche Säure und das Ammoniumoxyd, aus denen sie entstanden sind, regenerirt. Durch salpeterige Säure zerfallen die gepaarten Amide in Stickstoff, der gasförmig entweicht, Wasser und die regenerirte Saure, so z. B.



$$\overbrace{NH^2C^2O^2}^{\text{Oxamid.}} + NO^3 = 2N + 2HO + C^2O^3.$$

Ueberführung in Aminsäuren.

Wird anstatt neutralen oxalsauren Ammoniumoxyds das saure Salz ($NH^4O, HO\,2C^2O^3$ oder $NH^4O, C^2O^3 + HO, C^2O^3$) der trockenen Destillation unterworfen, so wird auch jetzt wie vor das erste Glied in Oxamid verwandelt, welches aber mit dem zweiten Gliede, dem Oxalsäurehydrat, verbunden bleibend, eine gepaarte Oxalsäure ($NH^2C^2O^2, HOC^2O^3$ oder $HO[NH^2C^2O^2, C^2O^3]$) constituirt, der man den Namen Oxaminsäure gegeben. — Diese Oxaminsäure stellt übrigens ebenfalls nur ein Glied einer zahlreichen Klasse ähnlich gepaarter Säuren dar, welche man unter dem Gattungsnamen Aminsäuren begreift, und die sich, wie die neutralen Amide, noch auf verschiedene andere Weise erzeugen lassen (vgl. S. 315).

Die früher als gepaarte Verbindungen von Amiden mit Aethersalzen betrachteten und als Amethane bezeichneten Körper lassen sich einfacher als aminsaure Aethere, d. h. als Verbindungen von Aetherbasen mit Aminsäuren, auffassen. So wäre beispielsweise: Oxamethan = oxaminsaures Aethyloxyd, Oxamethylan = oxaminsaures Methyloxyd, Oxamylan = oxaminsaures Amyloxyd, Carbamethan oder Urethan = carbaminsaures Aethyloxyd u. s. w. Man erhält diese Verbindungen unter anderem, wenn die weingeistige Lösung eines Aethersalzes mit nur halb so viel von einer wässerigen Ammoniaklösung versetzt wird, als zur vollständigen Zersetzung des Aethersalzes erforderlich ist.

---

§ 183. Ammoniak- und Ammoniumpräparate von besonderem pharmaceutischen Interesse sind folgende:

## 1. Aetzammoniakflüssigkeit.

(*Ammoniacum causticum solutum. Liquor Ammoniaci caustici.*)

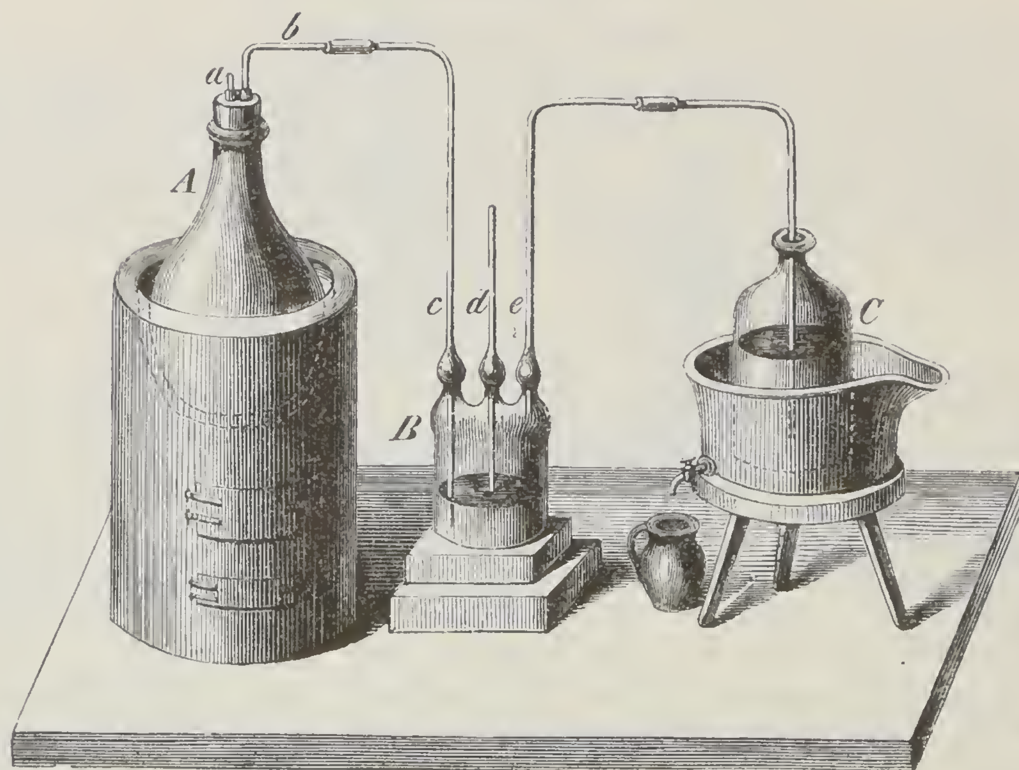
Salmiakgeist.

Die Aetzammoniakflüssigkeit, gewöhnlich Salmiakgeist genannt, wird in pharmaceutischen Laboratorien am besten auf nassem Wege mit Anwendung eines gläsernen Kolbens (Fig. 108) bereitet. Man bringt zu diesem Behufe in das Gefäss *A*, dessen Räumlichkeit von der Art ist, dass es von nachstehenden Materialien bis ¾ angefüllt wird, 5 Theile (Pfund) gepulverten sublimirten Salmiak, fügt darauf 7 Theile (Pfund) zu Pulver gelöschten Kalk hinzu und endlich 10 Theile (Pfund) Wasser. Man schüttelt oder rührt mit einem hölzernen Stabe das Ganze wohl untereinander, was mit keiner Schwierigkeit verbunden ist, wenn der Salmiak zuerst in den Kolben gegeben worden, und lutirt auf die Mündung des Kolbens eine doppelt tubulirte bleierne Kappe auf. Dies geschieht am besten auf die Art, dass man zuerst den geringen leeren Raum zwischen den Wandungen der Kappe und des Kolbenhalses mit Werg ausfüllt und dann ausserhalb die Fuge mit einem dicken, aus Mehl, Leinmehl und Wasser gefertigten Kitt überzieht und darüber endlich noch einen mit gleichem, aber etwas dünnerem Kitte

Bereitung des Salmiakgeistes in pharmaceutischen Laboratorien.

überzogenen Leinwandstreifen bindet. Befindet man sich im Besitz eines passenden doppelt tubulirten und mit einer Kappe versehenen Kautschuckstöpsels, so geschieht die Lutirung natürlicherweise mit grösserer Bequemlichkeit ohne An-

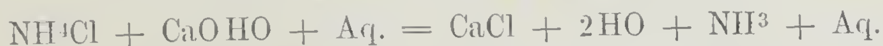
Fig. 108.




wendung von Kitt, bloss durch festes Ueberbinden der Kappe, doch darf in solchem Falle der Hals des Kolbens nahe an der Mündung nicht verjüngt, sondern muss vollkommen cylindrisch sein, damit die Kappe durch den von innen stattfindenden Druck nicht herausgehoben werde. In dem einen Tubus wird ein gut schliessender Korkstöpsel oder, bei Anwendung eines Kautschukstöpsels, ein massiver Glasstab, in dem andern ein knieförmig gebogenes Gasableitungsrohr (*b*) befestigt. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, wird der Kolben in einer Sandkapelle bis oberhalb des Inhalts mit Sand umgeben, darauf das Waschgefäss (*B*) und mit diesem der Recipient (*C*) damit verbunden. Das Waschgefäss ist eine dreifach-tubulirte Woulf'sche Flasche (*B*), in deren Mündungen die Röhren *c*, *d*, *e* mittelst durchbohrter Korke befestigt und luftdicht verkittet sind. Zum Verkitten bedient man sich hier am zweckmässigsten des fetten Glaserkittes, welchen man noch mit feuchter Blase überbindet. Diese Lutirungen brauchen nicht auseinandergenommen zu werden, denn da sie in der Wärme erweichen, bleiben sie dauernd luftdicht schliessend und gestatten auch eine gewisse Beweglichkeit der Röhren. Noch bequemer ist aber allerdings die Anwendung von tubulirten Kautschuckstöpfeln, welche eines weiteren Verkittens nicht bedürfen. Der Recipient *C* enthält das zur Aufnahme des Ammoniakgases bestimmte Wasser und wird behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben. Der Inhalt des Kolbens wird nun allmälig bis zum Sieden erhitzt und darin erhalten, so lange als noch Gas entwickelt wird. Wenn dies nicht mehr stattfindet, wird die Verbindung zwischen *A* und *B* entfernt, der Kolben *A* aus dem Sande gehoben und nach vollständiger Abkühlung des Gefässes *C* das spec. Gew. seines Inhalts regulirt. Damit jedoch letzteres jedenfalls 0,960 bei $17\frac{1}{2}^{0}$ C. nicht übersteige, darf von vornherein nicht mehr Wasser, als höchstens 12 Th. auf 5 Th. in Anwendung genommenen Salmiaks vorgeschlagen werden.

Das Rohr *d* dient als Sicherheitsrohr, um gegen das Ende der Operation das Uebersteigen aus *C* in *B* zu verhindern. Zuweilen findet beim Beginnen des Kochens ein starkes Aufschäumen in dem Kolben statt, indem man aber in solchem Falle mittelst eines Trichters etwas Wasser durch den Tubus *a*, welchen man

dann schnell wieder verschliesst, einfliessen lässt, wird jede Gefahr des Uebersteigens leicht beseitigt. Ist der Inhalt des Kolbens einmal in ruhiges Kochen gekommen, so bleibt es bei angemessener Unterhaltung des Feuers dabei, und ein Aufsteigen ist ferner nicht mehr zu befürchten. Das Rohr in dem Gefässe *C* muss bis nahe auf den Boden reichen, weil die gesättigte ammoniakalische Flüssigkeit specifisch leichter ist, als das Wasser, daher aufsteigt. Der Vorgang selbst bei dieser Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: Actiologie des Vorgangs



$$NH^4Cl + CaO\,HO + Aq. = CaCl + 2HO + NH^3 + Aq.$$

In diesem Schema verhalten sich die Gewichtsmengen Salmiak und Kalkhydrat zu einander = 53,5 : 37. In der obigen Vorschrift beträgt aber die Menge des Kalkhydrats doppelt so viel. Dies ist aber nothwendig, theils um die Berührungspunkte zwischen der Salmiaklösung und dem wenig löslichen Kalk zu vermehren, theils weil der gewöhnliche Kalk niemals reines Calciumoxyd ist, sondern stets mehr oder weniger fremde Körper enthält, welche dessen Aequivalent erhöhen, theils endlich, weil wegen der geringen Wassermenge sich wohl basisches Chlorcalcium (= $CaCl\,3\,CaO$) bildet, welches das Chlorammonium nur schwierig zersetzt. Die Waschflüssigkeit in der Flasche *B*, welche durch das hinzugetretene Destillat um Vieles zugenommen hat, wird bei Seite gestellt und bei der nächsten Operation anstatt Wasser mit in den Kolben gegeben. Man erhält von 100 Th. Salmiak nahe 31 Ammoniak, welche gegen 310 Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. bei 15° C. liefern, worin 10% Ammoniak enthalten sind. Dessen Aequivalent ist demnach = 170.

Eigenschaften des Salmiakgeistes.

Die wässerige Aetzammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischen Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark alkalisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber diese Reaction allmälig wieder. Rother Wein wird dadurch mehr oder weniger tief grün gefärbt, Eisweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert, Blut nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar. Die Salze, welche Talk und Thonerde, sowie basische Schwermetalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder weniger vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche basische Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, so der Zink-, Cadmium-, Silber-, Nickel- und Kobaltniederschlag. Reiner, zum arzneilichen und analytischen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist soll vollkommen klar und farblos sein, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure keinen empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen, beim Verdunsten auf Platinblech ohne allen Rückstand verschwinden, Kalkwasser nicht trüben, nach der Uebersättigung mit reinem concentrirten Essig durch verdünnte Silber- und Barytlösung und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung oder Trübung erleiden.

Zeichen der Reinheit.

---

Geistiger Salmiakgeist.

Wenn bei Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit in der Zwischenflasche *B* und in dem Recipienten *C* anstatt Wasser Weingeist von 0,820 vorgeschlagen, im Uebrigen aber ganz in gleicher Weise verfahren wird, so erhält man die nach Dzondi benannte geistige Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammonii caustici spirituosus Ph. Germ.*), welche bei einem spec. Gew. = 0,808–0,810 dieselbe Quantität Ammoniak, wie das vorhergehende Präparat, enthält. Der *Liquor Ammonii vinosus* der älteren Pharmakopöen dagegen ist nur ein Gemisch aus 1 Th. wässerigem Salmiakgeiste und 2 Th. höchstrectificirtem Weingeiste.

## 2. Phosphorsaures Ammon.

(*Ammonum phosphoricum Ph. Germ., Phosphas ammonicus.*)




Man giebt eine beliebige Menge offic. Phosphorsäure in einen kurz- und weithalsigen Setzkolben, erwärmt etwas durch Aufsetzen des Kolbens auf heissen Sand und fügt unter Umschütteln offic. kohlensaures Ammon stückweis hinzu so lange als noch Aufbrausen stattfindet oder bis ein eingetauchter Glasstab, mit Lackmuspapier in Berührung gebracht, dieses nicht mehr röthet, und giesst oder filtrirt, wenn nöthig, in eine Porcellanschaale ab. Man lässt die Flüssigkeit noch etwas weiter verdunsten, fügt während dessen, wenn die Flüssigkeit in Folge entwichenenen Ammons eine saure Reaction darbieten sollte, von Neuem etwas kohlensaures Ammon oder auch Salmiakgeist hinzu und stellt dann die Schaale wohl bedeckt durch einige Tage an einem kalten Orte bei Seite. Man sammelt das auskrystallisirte Salz in einem Trichter, dessen untere Oeffnung durch etwas Baumwolle lose verschlossen ist, und wiederholt mit der abgeflossenen Flüssigkeit dieselbe Operation von Neuem oder vermischt letztere unmittelbar mit dem gleichen Volum höchstrectificirten Weingeistes, wodurch das noch in Lösung befindliche Salz fast vollständig als krystallinisches Pulver ausgefällt wird, sammelt letzteres nach einigen Stunden in einem Trichter, lässt vollständig abtropfen, breitet es schliesslich über mehrfaches weisses Fliesspapier aus, bedeckt es mit solchem, lässt bei gewöhnlicher Temperatur trocken werden und bewahrt es dann in einem wohlverschlossenem Glasgefässe auf.*)

Das offic. phosphorsaure Ammon bildet, wenn durch Krystallisation gewonnen, farblose wasserklare rhombische tafelförmige Krystalle, oder, wenn durch Weingeist gefällt, ein weisses krystallinisches Pulver, beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech giebt es zunächst Ammoniak aus, durch den Geruch erkennbar, schliesslich bei stärkerem Erhitzen dicke Dämpfe von Phosphorsäure und hinterlässt bei fortgesetztem Glühen keinen Rückstand (nächster Unterschied von sogenanntem Phosphorsalz oder phosphorsaurem Ammon-Natron. Vgl. Reagentien). Es ist in kaltem Wasser reichlich löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt kühlend salzig, etwas stechend, giebt beim Erhitzen Ammon aus, veranlasst beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung, weder unmittelbar, noch bei nachherigem Ansäuern der Mischung mit etwas reiner Salzsäure. Wird etwas von der wässerigen Lösung in stark verdünnte Höllensteinlösung getröpfelt, so entsteht sofort eine gelbe Fällung, und wird nun die gelb getrübte Mischung in zwei Reagircylinder vertheilt und darauf die eine Portion mit etwas reiner Salpetersäure, die andere mit Salmiakgeist versetzt, so tritt in beiden Fällen vollkommene Klarheit ein, auch scheidet die ammoniakalische Lösung beim Erhitzen kein metallisches Silber aus (vgl. S. 170). In stark verdünnter Chlorbaryumlösung veranlasst die Lösung des phosphorsaurem Ammons sogleich eine weisse Trübung, welche jedoch beim Zugeben von reiner Salzsäure sofort wieder verschwindet. — Das Zutreffen aller dieser Verhältnisse bekundet in hinreichendem Maasse die Identität und gute Beschaffenheit des Präparats. —

---

*) Der bei letzteren Verfahren verwendete Weingeist kann, nach vorgängiger schwacher Ansäuerung der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure, durch Destillation wieder gewonnen werden.

## 3. Kohlensaures Ammon.

*(Ammonium sesquicarbonicum, Ammonium carbonicum Ph. Germ., Alcali volatile siccum s. Sal. Cornu Cervi depuratum Antiq.)*

Kohlensaures Ammoniumoxyd.

Dieses Salz wird für gewöhnlich in pharmaceutischen Laboratorien nicht dargestellt. Man gewinnt es im Grossen auf trockenem Wege durch Erhitzen eines innigen Gemenges aus Salmiak (Chlorammonium) und Kreide (kohlensaurer Kalk) in irdenen oder gläsernen Gefässen, wobei in Folge einer Wechselzersetzung einerseits kohlensaures Ammon und andererseits Chlorcalcium entstehen. Das Chlorcalcium bleibt als nicht flüchtig in dem Gefässe zurück, und das kohlensaure Ammon zerfällt im Momente seines Entstehens in anderthalb-kohlensaures Salz, welches aufsublimirt und das officinelle Präparat darstellt, und im Ammoniak, welches entweicht, nämlich:



$$3CaO\,CO^2 + 3NH^4Cl = 3CaCl + (HO2NH^4O3CO^2) + NH^3.$$

Eigenschaften.

Es besteht somit das officinelle kohlensaure Ammon in 100 Th. nahehin aus 41 Ammon, 52 Kohlensäure und 7 Wasser, doch enthält die Handelswaare häufig Einmengungen von wasser- und kohlensäurereicheren Verbindungen. Das aus England eingeführte Salz ist immer ärmer an Ammon.

Das Präparat erscheint in weissen durchscheinenden trocknen Stücken von festem, faserig-krystallinischem Gefüge, riecht stark nach Ammoniak, aber nicht empyreumatisch, schmeckt scharf laugenhaft, löst sich in 4 bis 5 Theilen kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf; wird eine concentrirte wässerige Lösung mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes vermischt, so wird Bicarbonat abgeschieden und einfach-kohlensaures Salz bleibt in Lösung. Es muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es an der Luft Ammoniak verliert, mürbe wird und nach und nach in zweifach-kohlensaures Salz ($NH^4O, HO, 2CO^2$) übergeht, welches fast geruchlos, in Wasser weniger löslich ist und in offenen Gefässen ebenfalls allmälig verdunstet.

Prüfung auf Reinheit.

Die Echtheit und Güte des Präparats ergiebt sich leicht aus den so eben beschriebenen äusseren Eigenschaften und dem Verhalten in der Wärme, gegen Wasser, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff.

a) Wärme: Ein kleines Bruchstück wird auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt — es muss ohne Rückstand verschwinden.

b) Wasser: Man übergiesst in einem Setzkölbchen 10 Grm. von dem vorher zerriebenen Salze mit 50 Grm. Wasser und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen — gegenfalls ist es schon zum Theil in doppelt-kohlensaures Salz übergegangen.

Die Anwesenheit des letztern Salzes in dem offic. Präparate ist übrigens für die arzneiliche Anwendung ohne Belang, nicht aber für Neutralisationszwecke, denn in solchem Falle ist dessen Werth nahehin um 1/3 geringer, da dessen procentischer Gehalt an Ammon sich zu dem des erstern Salzes verhält wie 33 : 40. Ebenso ist es auch für die Bäkerei nicht anwendbar, weil es erst dann reichlich verdampft, wenn das Backwerk bereits so consistent geworden, dass eine Auflockerung nicht mehr stattfinden kann.

Man giebt zu der wässerigen Lösung allmälig unter Umschütteln reinen conc. Essig bis zum Vorherrschen der Säure, giesst kleine Antheile von der klaren sauren Flüssigkeit in zwei Reagircylinder ab und verwendet diese und den grössern Rest zu nachstehenden Prüfungen mit

c) Höllensteinlösung: man giebt zu der einen kleinen Probe einige Tropfen von dem Reagens — es darf keine Trübung eintreten. Eine dauernde weisse Trübung, welche beim Zutröpfeln von reiner Salpetersäure nicht verschwindet, würde auf Chlorammonium, eine weisse allmälig schwärzlich werdende Trübung auf unterschwefeligsaures Salz hinweisen.

d) Chlorbaryumlösung: man verfährt wie im Vorhergehenden — die Klarheit der Mischung darf auch hier nicht beeinträchtigt werden. Eine weisse Trübung, welche beim Zutröpfeln von reiner Salzsäure nicht verschwindet, weist auf einen Gehalt an schwefelsaurem Salze hin.

e) Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den im Kölbchen verbliebenen grösseren Antheil von der sauren essigsauren Flüssigkeit mit gleichem Volum oder mehr klaren Schwefelwasserstoffwassers und verschliesst das Kölbchen — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend eine farbige Fällung sich zeigen (Abwesenheit von Verunreinigungen durch Schwermetalle, besonders Blei). Eine allmälig eintretende weisse Trübung würde, wenn bei der unter c. beschriebenen Prüfung die Anwesenheit von unterschwefeligsaurem Salze sich herausgestellt, von abgeschiedenem Schwefel herrühren, gegenfalls aber auf möglichen Zinkgehalt hinweisen.

**Betreffend das Product aus der wechselseitigen Einwirkung von trockenem Ammoniakgase und trockenem Kohlensäuregase vgl. S. 387.**

---

*Liquor Ammoni carbonici.*

Die wässerige Lösung von anderthalb-kohlensaurem Ammon in 5 Th. Wasser führt in den Pharmakopöen den Namen *Liquor Ammoni carbonici*, besitzt ein spec. Gew. = 1,070—1,074, ist farblos, besitzt den Geruch und Geschmack des trockenen Salzes, reagirt alkalisch, braust mit Säuren auf und bringt in Auflösungen solcher Salze, welche Baryt, Strontian, Kalk, Thonerde und basische Schwermetalloxyde zur Basis haben, Niederschläge hervor, von denen einige in einem Uebermaasse von kohlensaurem Ammon sich wieder auflösen, so z. B. die Niederschläge mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen. Von Weingeist wird die Flüssigkeit gleichsam coagulirt (*Offa Helmontii*), indem, wie schon erwähnt, doppeltkohlensaures Salz ausfällt und einfach-kohlensaures in Lösung bleibt. Gegen Reagentien muss der Liquor natürlicher Weise dasselbe Verhalten, wie das trockene Salz, darbieten.

---

*Ammonium carbonic. pyrooleosum.*

Eine Mischung aus 32 Th. anderthalb-kohlensaurem Ammon und 1 Th. ätherischem Thieröle führt in den Pharmakopöen den Namen *Ammonium carbonicum pyrooleosum*. Es wurde dieses Präparat ehemals durch wiederholte Sublimation des bei der trockenen Destillation thierischer Körper (Horn, Knochen) gleichzeitig mit dem stinkenden Horngeist und stinkenden Thieröle gewonnenen rohen Salzes bereitet. Frisch bereitet hat das Präparat gegenwärtig allerdings den Vorzug der gleichmässigeren Zusammensetzung, dagegen aber auch wegen seiner pulverigen Beschaffenheit den Nachtheil der leichteren und grösseren Veränderlichkeit, wie schon aus der mit der Zeit immer dunkler werdenden Farbe hervorgeht. Es sollte nur in sehr geringer Menge vorräthig gehalten und in sehr gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

*Liquor Ammoni pyrooleosi.*

Eine Auflösung von 1 Th. des Präparats in 5 Th. Wasser führt in den Pharmakopöen den Namen *Liquor Ammoni carbonici pyrooleosi*, besitzt ein specif. Gew. = 1,070—1,074 und soll die Stelle des alten *Spiritus Cornu Cervi rectificatus* vertreten, welcher durch Rectification des rohen Hirschhorngeistes gewonnen wurde. Die österreichische Pharmakopöe, welche das feste Präparat nicht aufgenommen hat, ist in Betreff des flüssigen der alten Sitte treu geblieben. — Die Güte des festen und flüssigen Präparats ergiebt sich bei dem zweiten zunächst aus dem specifischen Gewichte, bei beiden aus dem vollständigen Verschwinden beim Erhitzen auf Platinblech und dem Nichtgetrübtwerden durch Silber- und Barytlösung nach dem Zusatz von verdünnter Salpetersäure in merklichem Ueberschusse.

## 4. Essigsaures Ammon.

(*Ammonium aceticum.*)

Das trockene essigsaure Ammon wird erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in Essigsäurehydrat. Als Arzneimittel wird es nur in flüssiger Form angewandt und wird bereitet durch Neutralisation von concentrirtem Essig mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammon, was im ersten Falle unter Freiwerden von Wärme, im zweiten unter Bindung von Wärme (Kälte) vor sich geht, und Verdünnen des auf die Normaltemperatur (15° C.) gebrachten, neutralen Productes mit destillirtem Wasser bis zum gesetzlich erforderten spec. Gewichte. Das Präparat der Pharmakopöe, *Liquor Ammoni acetici*, soll ein spec. Gew. = 1,028 — 1,032 besitzen, entsprechend durchschnittlich 15 % trockenen Salzes (AmO Ac = 77). *Ammonium aceticum.*

Die Echtheit und Güte des Präparats ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Aetzkaliflüssigkeit, Eisenchloridlösung, Wärme, Reagenspapier, Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytsalzlösung: Prüfung auf Reinheit.

a) Aetzkaliflüssigkeit: Beim Erhitzen einer Probe mit einem Zusatz von diesem Reagens wird ein starker Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar.

b) Eisenchloridflüssigkeit: Eine Probe mit einigen Tropfen officineller Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich roth.

c) Wärme: Eine kleine Probe auf Platinblech oder einem flachen Porcellanschälchen über der Weingeistlampe erwärmt, muss ohne allen Rückstand verdunsten.

d) Reagenspapier: Blaues und rothes Lackmuspapier dürfen dadurch im ersten Momente nicht verändert werden.

e) Schwefelwasserstoff: Man vermischt in einem Kölbchen 15—20 Grm. von dem Präparate mit doppelt so viel gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Fällung noch Färbung eintreten.

f) Salpetersaures Silberoxyd: Man versetzt in einem Probircylinder eine kleine Probe mit etwas freier Salpetersäure und fügt dann einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds hinzu — es darf keine Trübung eintreten.

g) Salpetersaurer Baryt: Man verfährt wie im Vorhergehenden — es darf auch hier keine Trübung sich zeigen.

## 5. Bernsteinsaures Ammon.

(*Ammonium succinicum.*)

Das reine feste bernsteinsaure Ammon ist nicht officinell, sondern eine mit empyreumatischem Thier- und Bernsteinöl angeschwängerte Lösung desselben, welche ehemals den Namen *Spiritus s. Liquor Cornu Cervi succinatus* führte. Diese wird bereitet durch Neutralisation einer Lösung von mit Bernsteinöl durchdrungener Bernsteinsäure mit brenzöligem anderthalb-kohlensaurem Ammon (*Ph. Germ.*), oder durch Neutralisation von flüssigem brenzöligem kohlensaurem Ammon mit Bernsteinsäure (*Ph. Austr.*). Das Präparat der deutschen Pharmakopöe (*Liquor Ammoni succinici*) soll ein spec. Gewicht = 1,050—1,054 haben, enthält gegen 13 % festes Salz *Ammonium succinicum.*

(AmO Su = 76) und stellt eine klare, je nach dem Alter mehr oder weniger bräunliche Flüssigkeit dar, welche gleichzeitig nach ätherischem Thieröl und Bernsteinöl riecht. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe (*Ammonium succinicum pyro-oleosum*) ist um $^1/_3$ stärker und soll ein spec. Gew. = 1,08 besitzen.

Erkennung und Prüfung des bernsteinsauren Ammons.

Man erkennt die Echtheit des Präparats theils am Geruche, theils an den Reactionen, welche Aetzkali und verdünnte Eisenchloridflüssigkeit darin bewirken. Das erstere Reagens entwickelt nämlich Ammoniak, das zweite bringt einen voluminösen braunrothen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem gesetzlich erforderten spec. Gew., der vollkommenen Neutralität, dem Verhalten in der Wärme, ferner gegen Eisenchloridlösung, Kalkwasser, gelbes Blutlaugensalz und Silberlösung.

a) Wärme: Man lässt einige Tropfen auf Platinblech verdunsten und erhitzt allmälig bis zum Glühen — es darf nur ein geringer kohliger Anflug sich bilden, welcher bei fortgesetztem Glühen endlich auch verschwindet. Ein aufgetriebener kohliger oder ein unverbrennlicher Rückstand würde fremde, nicht flüchtige Einmengungen verrathen.

b) Eisenchloridlösung: Man giesst in einen Probircylinder etwas von dem zu prüfenden Präparate und tröpfelt dazu von einer verdünnten Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, so lange, als noch Trübung stattfindet, fügt dann noch einige Tropfen von letzterer hinzu und filtrirt — das Filtrat darf nicht röthlich gefärbt erscheinen (Abwesenheit von Essigsäure), noch darf es nach dem Zusatze von Ammoniak in geringem Ueberschusse und abermaligem Filtriren beim Zutröpfeln von Schwefelammoniumflüssigkeit grünlich schwarz gefärbt oder gefällt werden (Abwesenheit von Fruchtsäuren).

c) Kalkwasser: Man vermischt etwas von dem Präparat mit Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten. Eine Trübung, welche durch Essigsäure nicht verschwände, würde auf Kleesäure hinweisen.

d) Gelbes Blutlaugensalz: Man fügt zu einer kleinen Probe in einem Probircylinder einen Tropfen von der Auflösung des genannten Reagens — es darf keine Reaction auf Kupfer stattfinden.

e) Silber- und Chlorbaryumlösung: Man versetzt eine kleine Probe zunächst mit Wasser und etwas Salpetersäure, theilt in zwei Theile und prüft einzeln mit den genannten Reagentien — es darf in keinem Falle eine Fällung stattfinden.

## 6. Schwefel-Ammonium.

(*Ammonium sulfuratum.*)

Schwefelammonium.

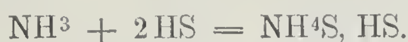
Mittelbar lassen sich mehrere Verbindungen von Schwefel mit Ammonium darstellen, so das Einfach-, Zwei-, Vier- und Siebenfach-Schwefelammonium (AmS, $AmS^2$, $AmS^4$, $AmS^7$). Keine von diesen Verbindungen ist jedoch in reiner Form officinell, wohl aber die erstere in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als flüssiges Ammonium-Sulfhydrat und die zweite mit Ammoniak und Wasser gemengt in der sogenannten flüchtigen Schwefelleber.

### a) Ammonium-Sulfhydrat.

Ammoniumsulfhydrat

Das Ammonium-Sulfhydrat, oder auch wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium genannt, entsteht in fester Form durch Condensation gleicher Volume Ammoniakgases und Schwefelwasserstoffgases, wird aber nur als wässerige Lösung (*Liquor Ammonii sulfurati Ph. Germ.*) angewandt und zu diesem

Zwecke durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas in officinelle Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung bereitet, d. h. bis die Flüssigkeit Bittersalzlösung nicht mehr trübt. Auf 1 Molec. Ammoniak werden 2 Molec. Schwefelwasserstoff absorbirt, nämlich:



$$NH^3 + 2HS = NH^4S, HS.$$

Es ist frisch bereitet eine farblose oder fast farblose, wasserklare, nach Schwefelwasserstoff und schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, woraus Säuren ohne gleichzeitige Trübung reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln, nimmt aber in Berührung mit der Luft bald eine gelbe Farbe an, indem durch allmälige Oxydation des im Schwefelwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs die Bildung einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums, welcher die gelbe Farbe eigenthümlich ist, veranlasst wird. Eine gelbliche Farbe macht übrigens das Präparat zum arzneilichen und analytischen Gebrauche nicht untauglich, nur muss in letzterem Falle darauf Rücksicht genommen werden, dass es durch Säuren nun milchig weiss getrübt wird. Die gelbe Flüssigkeit wird aber endlich auch wieder farblos, indem das entstandene Zweifach-Schwefelammonium durch weitere Sauerstoffabsorption endlich in unterschwefeligsaures Ammoniumoxyd ($AmOS^2O^2$) übergeht. Ein solches Präparat ist nun ganz zu verwerfen.

Dessen Anwendung als Reagens.

Das Ammonium-Sulfhydrat wird übrigens selten als Arzneimittel angewandt, dagegen häufig als Reagens, und zwar um gewisse darin lösliche saure Schwefelmetalle (die Sulfide des Antimons, Arsens und Zinns) von gleichzeitig mit diesen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen basischen Schwefelmetallen, welche davon nicht aufgenommen werden, zu trennen, ferner um Flüssigkeiten, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, im Allgemeinen auf Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran zu prüfen und eventuell diese Metalle daraus niederzuschlagen.

Das Ammoniumsulfhydrat wird durch Zusatz von ebensoviel Salmiakgeist, als zu dessen Bildung verwandt worden, in Einfach-Schwefelammonium und dieses dann durch Digestion mit Schwefel in höheres Sulfuret übergeführt, welches mit wässeriger Cyanwasserstoffsäure zu Schwefelcyanammonium = $NH^4C^2NS^2$ (oder Rhodanammonium = AmRh) sich umsetzt (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 61, S. 127). Letzteres ist ein in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, in Wasser und Weingeist reichlich löslich, bei 145$^0$ C. schmelzend, in höherer Temperatur (zwischen 170 und 270$^0$ C.) sich zersetzend und dabei die Entstehung zahlreicher interessanter Producte veranlassend (vgl. § 228 am Schlusse, ferner Poggendorf' Ann. B. 61, S. 353 u. B. 62, S. 106 u. ff.).

## b) Flüchtige Schwefelleber.

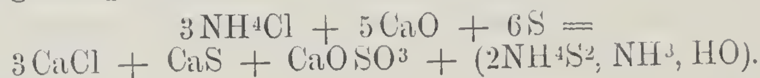
(*Hepar Sulfuris volatile. Liquor s. Spiritus s. Oleum Sulfuris fumans Beguini.*)

Flüchtige Schwefelleber.

Dieses ehemals als Arzneimittel angewandte Präparat (*Liquor Ammonii sulfurati Ph. Bor.* Ed. III.) wird folgendermaassen bereitet: 3 Theile fein gepulverter gebrannter Kalk und 1 Theil Schwefelblumen werden gut gemischt, dann 2 Theile gepulverter Salmiak zugefügt und das Gemenge in eine tubulirte Porcellanretorte, welche mit einem Netze von Eisendraht umhüllt ist und von den darin zu behandelnden Materialien bis zu ¾ gefüllt sein kann, eingetragen. Der Tubus der Retorte wird mit einem aus Bolus oder Kreide gefertigten Stöpsel luftdicht verschlossen, an die Retorte selbst eine ebenfalls tubulirte gläserne Vorlage, worin 2 Theile Wasser vorgeschlagen sind, in der Art applicirt, dass der Retortenhals bis in den Bauch der Vorlage reicht und über dem Wasser ausmündet. Die Fugen werden mit einem dicken Kitte aus Mehl, Leinmehl und Wasser, worüber ein in Bittersalzlösung getauchter Leinwandstreifen überbunden wird, luftdicht verschlossen, in den Tubus der Vorlage aber ein heberförmig gebogenes Rohr, dessen äusserer längerer Schenkel in einem etwas Wasser enthaltenden Medicinglase oberhalb der Wasserfläche ausmündet, zur Ableitung der ausgedehnten Luft und der unverdichteten Gasarten eingepasst. Nachdem Alles in dieser Weise vorgerichtet, wird unter die Retorte, welche man in einem Windofen in passender Weise mittelst eines Triangels aus starkem Eisendraht festgestellt hat, Feuer gegeben und dasselbe allmälig bis zum schwachen Glühen des Retortenbodens

gesteigert. Sobald bei dieser Temperatur nichts mehr Flüssiges übergeht, lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn dann auseinander und giesst das Destillat, welches 3 bis $3^1/_2$ Theile betragen wird, in ein Gefäss mit gut schliessendem Glasstöpsel aus, — der Rückstand in der Retorte besteht aus Calciumoxyd, Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, das Destillat selbst aber aus einer Auflösung von Aetzammoniak und Zweifach-Schwefelammonium in dem bei der Operation selbst gebildeten und dem vorgeschlagenen Wasser, denn auch dann, wenn kein Wasser vorgeschlagen wird, ist das Destillat flüssig, nur ist aber in solchem Falle bei der Operation eine besonders starke Abkühlung der Vorlage nothwendig. Der Vorgang dürfte demnach in seinem Endresultate folgender Gleichung entsprechen:

Vorgang bei der Bereitung.



$$3NH^4Cl + 5CaO + 6S =$$
$$3CaCl + CaS + CaO\,SO^3 + (2NH^4S^2, NH^3, HO).$$

Das Präparat bildet eine orangerothe Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht, viel stärker aber, wenn es ohne Vorschlag von Wasser bereitet wurde, und durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht. Es ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Aether. Mit der dreifachen Menge Weingeist verdünnt, stellt es den *Liquor antipodagricus s. Tinctura Sulfuris volatilis Hoffmanni* dar.

## 7. Chlor-Ammonium.

(*Ammonium chloratum, Ammoniacum hydrochloratum, Ammoniacum muriaticum.*)



$NH^4Cl$ oder $AmCl = 53{,}5$.

Salmiak.

Das Chlorammonium, *Chloretum ammonicum*, gewöhnlich Salmiak, *Sal Ammoniacum*, genannt, wird in eigenen Fabriken unter Benutzung der bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnenen alkalischen Producte, ebenso auch der Condensationswässer der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen auf verschiedene Weise dargestellt und in verschiedenem Grade der Reinheit in Form von losen kleinen Krystallen oder sublimirten Broten in den Handel gebracht. Zum medicinischen Gebrauche darf nur der vollkommen weisse sublimirte Salmiak angewandt werden, denn dieser ist vollkommen rein. Da er sich jedoch wegen seiner grossen Zähigkeit nur sehr schwierig pulvern lässt, besonders da hierzu metallene Mörser nicht benutzt werden dürfen, so löst man ihn in kochendem reinen Wasser auf und lässt durch Erkalten krystallisiren, wo er dann gewöhnlich in kleinen biegsamen, federigen Krystallen, welche aus kleinen aneinandergereiheten Oktaëdern bestehen, anschiesst.

Krystallisirter Salmiak.

In pharmaceutischen Laboratorien geschieht die Auflösung am besten in einem etwas flachen Porcellankessel, welchen man in einer Sandkapelle oder in einem Dampfbade erwärmt. Man giesst so viel reines heisses Wasser in den Kessel, dass ein in dessen Mündung gestellter porcellanener Durchschlag 1—2 Zoll in das Wasser taucht, und füllt nun letzteren mit reinen, nussgrossen Stücken von dem Salmiak, welche man durch neue ersetzt in dem Maasse, als sie aufgelöst werden. Sobald eine Auflösung nicht weiter stattfindet, nimmt man den Durchschlag heraus, lässt abtropfen, stellt ihn in einer Schaale bei Seite und lässt den Kessel nebst Inhalt an einem kühlen Orte ruhig erkalten. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, letztere in einem grossen conischen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose verschlossen wird, gesammelt, die Flüssigkeit in den Kessel zurückgegeben, der Durchschlag von Neuem aufgesetzt, wenn nothwendig, etwas frisches Wasser zugefügt und wie im Vorhergehenden fortgefahren, bis aller zur Auflösung bestimmte Salmiak verbraucht ist. Die letzte Mutterlauge wird dann für sich eintrocknen gelassen und der trockene

Rückstand mit zur Salmiakgeistbereitung benutzt. Die gesammelten Krystalle werden nach vollständigem Abtropfen in Spahnsieben über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. — Zum Salmiakgeiste kann natürlicherweise der minder weisse, mehrentheils etwas eisenhaltige Salmiak, wofern derselbe nur frei von Empyreuma ist, verwandt und derselbe zu diesem Zwecke unbedenklich in einem eisernen Mörser zerkleinert werden.

Eigenschaften des Salmiaks.

Der reine Salmiak ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt scharf und stechend salzig, verdampft in mässig hoher Temperatur vollständig und unzersetzt. Die Dämpfe verdichten sich zu einem lockeren Pulver, den sogenannten Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäss geräumig ist, oder zu einem faserig-krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Kuchen, wenn das Sublimirgefäss kleiner, die Temperatur in demselben daher höher ist. In sehr hoher Temperatur werden die Salmiakdämpfe in ein Gemeng aus gleichen Volumen Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas zersetzt, welche bei sinkender Temperatur sich von Neuem zu Chlorammonium vereinigen. — Es löst sich in 3—4 Theilen kaltem und fast gleichviel kochendem Wasser (eine wässerige Lösung in dem Verhältnisse von 1 : 4 zeigt bei + 15° C. ein spec. Gew. = 1,06), auch etwas in Weingeist, besteht in 100 Th. aus 33,89 Ammonium und 66,11 Chlor, oder wenn es als chlorwasserstoffsaures Ammoniak betrachtet wird, aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Chlorwasserstoffsäure. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt dem festen Salze ähnlich, röthet Lackmuspapier, zeigt das den Ammoniumsalzen und Chlormetallen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten und darf demnach nicht gemeinschaftlich mit säurefreien, kohlensauren und geschwefelten Alkalien, mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen verordnet werden.

Erkennung und Prüfung des Salmiaks.

Man erkennt den Salmiak als solchen an der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, der Löslichkeit in Wasser und dem starken ammoniakalischen Geruche beim Erwärmen dieser Lösung mit etwas Aetzkaliflüssigkeit. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten in der Wärme, gegen Wasser, Schwefelwasserstoff und Chlorbaryum.

a) Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe — es muss ohne allen Rückstand verdampfen.

b) Wasser: man übergiesst in einem kleinen Setzkolben eine Probe mit der 4- bis 6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt, — es muss ohne allen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen.

c) Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird mit einigen Tropfen aufgelösten Chlorbaryums versetzt — die Mschung darf nicht trübe erscheinen.

d) Schwefelwasserstoff: der Ueberrest der wässerigen Lösung wird mit dem doppelten Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers gemischt — es darf weder vor noch nach dem Zusatze von reinem Salmiakgeist eine Färbung oder Trübung eintreten.

## 8. Iodammonium.

(*Ammonium iodatum. Ammoniacum hydroiodatum.*)



$NH^4I$ oder $NH^3,HI = 145.$

Man bereitet das Iodammonium, welches als Arzneimittel kaum, wohl aber in der Photographie angewandt wird, am zweckmässigsten durch Wechselzersetzung von Iodkalium und schwefelsaurem Ammon (Jacobsen). Zu diesem Zwecke löst man 16 Gewichtstheile Iodkalium und $6^1/_2$ Gewichtstheile schwefelsaures Ammon,

Iodammonium. beide vollkommen trocken und jedes für sich, in der geringsten Menge reinen Wassers auf, giesst dann beide Lösungen zusammen und fügt dann noch das doppelte Volum höchstrectificirten Weingeistes hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man vom abgelagerten schwefelsauren Kali ab, süsst dieses mit etwas Weingeist aus, lässt dann das weingeistige Filtrat nach Zusatz von ein wenig zerriebenem kohlensauren Ammon bei gelinder Wärme zur Trockene verdampfen, und verwahrt das fein zerriebene Salz in einem gut schliessenden Gefässe. — In Ermangelung von fertigem schwefelsauren Ammon neutralisirt man 5 Gewichtstheile rectificirte concentrirte Schwefelsäure, nach vorgängiger Verdünnung mit gleichviel Wasser, mit Salmiakgeist und dampft zur Trockene ein. Der Rückstand wird gerade $6\frac{1}{2}$ Th. betragen.

Das Iodammonium ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwachem Geruche nach Iod, scharfem salzig-bittern Geschmack, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand und unter Entwickelung violetter Dämpfe verschwindend. In Wasser und Weingeist ist es reichlich löslich; die wässerige Lösung röthet Lackmus, wird durch Weingeist nicht gefällt, entwickelt beim Zusatze von Kalilauge den Geruch nach Ammoniak, giebt mit Aetzsublimatlösung einen rothen, mit Höllensteinlösung einen gelblichweissen Niederschlag. Der letztere Niederschlag wird durch Salpetersäure und Aetzammoniak nicht aufgenommen.

Bromammonium kann wegen der geringern Löslichkeit sowohl des Bromkaliums als auch des Bromammoniums in Weingeist nicht wohl in gleicher Weise bereitet werden. Man erhält es am besten durch Versetzen von wässeriger Bromwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse und Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Trockene. — Ein anderes Verfahren unter Anwendung von Brom ist neuerdings von Biltz mitgetheilt worden (vgl. dessen: Kritische und praktische Notizen zur Ph. Germ. 1878, S. 89).

## Die Gruppe der substituirten Ammoniake und diesen verwandten Körpern.

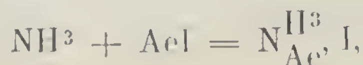
Organische Ammoniak- § 184. Mit dem Namen substituirtes Ammoniak bezeichnet man Ammoniak, in welchem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein oder mehrere Molecüle eines und desselben oder auch verschiedener Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbyle) oder ähnlicher organischer Radicale substituirt sind ohne Beeinträchtigung des basischen Charakters des Ammoniaks, sehr häufig sogar unter Steigerung desselben. Man bezeichnet diese Verbindungen gewöhnlich auch als organische Ammoniakbasen oder kürzer als Aminbasen, und zwar als primäre, secundäre und ternäre Aminbasen, je nachdem die Sustitution auf 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff sich erstreckt. Die ersteren sind auch Amid-, die zweiten Imid-, die dritten Nitrilbasen genannt worden. Ammoniumbasen werden sie genannt, wenn sie Ammoniumoxydhydrat entsprechen, dessen dem Ammonium angehörende 4 Wasserstoffatome substituirt sind.

und Ammoniumbasen. Die Erzeugungsweise dieser organischen Ammoniakbasen ist eine sehr mannigfaltige. Als eine der einfachsten kann aber diejenige betrachtet werden, welche von A. W. Hofmann herrührt und dem Vorgange bei der Entstehung der Ammoniumhaloidsalze beim Zusammenbringen von Ammoniak und einer Haloidwasserstoffsäure sich anschliesst. Gleichwie nämlich Ammoniak und Iodwasserstoff Iodammonium oder Ammoniumiodür liefern, nämlich:



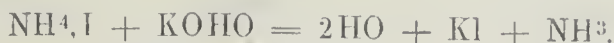
$$NH^3 + HI = NH^4, I,$$

so liefern Ammoniak und Iodäthyl Iod-Aethylammonium oder Aethylammoniumiodür, nämlich:



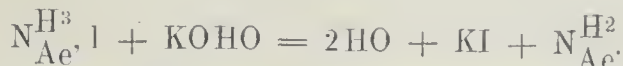
$$NH^3 + AeI = N^{H^3}_{Ae}, I,$$

ferner gleichwie Ammoniumiodür und Kalihydrat: Wasser, Iodkalium und Ammoniak liefern, nämlich:



$$NH^4,I + KOHO = 2HO + KI + NH^3.$$

so liefern Aethylammoniumiodür und Kalihydrat: Wasser, Iodkalium und Aethylamin, nämlich:



$$N^{H^3}_{Ae},I + KOHO = 2HO + KI + N^{H^2}_{Ae}.$$

Aethylamin anstatt Ammoniaks mit Iodwasserstoff zusammengebracht giebt wiederum Aethylammoniumiodür, nämlich:



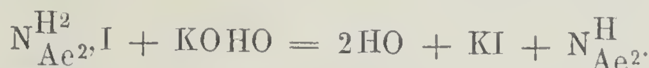
$$N^{H^2}_{Ae} + HI = N^{H^3}_{Ae},I,$$

dagegen liefern Aethylamin und Iodäthyl Diäthylammoniumiodür, nämlich:



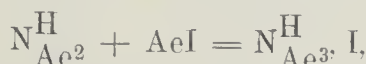
$$N^{H^2}_{Ae} + AeI = N^{H^2}_{(Ae)^2},I$$

und dieses letztere liefert bei der Zersetzung durch Kalihydrat: Wasser, Iodkalium und Diäthylamin, nämlich:



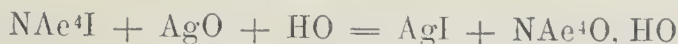
$$N^{H^2}_{Ae^2},I + KOHO = 2HO + KI + N^{H}_{Ae^2}.$$

Diäthylamin und Iodäthyl geben ferner Triäthylammoniumiodür, nämlich:



$$N^{H}_{Ae^2} + AeI = N^{H}_{Ae^3},I,$$

und letzteres mit Kalihydrat behandelt geht in gleicher Weise über in Wasser, Iodkalium und Triäthylamin = $NAe^3$, das mit Iodäthyl Teträthylammoniumiodür giebt, welches von einer wässerigen Kalilösung nicht zersetzt, durch feuchtes Silberoxyd aber in Iodsilber und Teträthylammoniumoxydhydrat übergeführt wird, nämlich:



$$NAe^4I + AgO + HO = AgI + NAe^4O,HO$$

dessen von Iodsilber getrennte wässerige Lösung beim Verdunsten im luftleeren Raume feine haarförmige Krystallnadeln hinterlässt. Diese sind sehr zerfliesslich und absorbiren rasch Kohlensäure aus der Luft.

Noch eine andere allgemeine Erzeugungsweise der äthylirten Ammoniake besteht darin, dass man Wasserstoff im *status nascens* auf sogenannte Nitrile (vgl. S. 388), d. h. Verbindungen von Cyan mit Wasserstoff oder letzteren vertretenden Aetherradicalen einwirken lässt (O. Mendius in Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI. S. 133). So geben

1) Cyanwasserstoff und Wasserstoff: Methylamin (nämlich: $H,C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^2H^3}$).

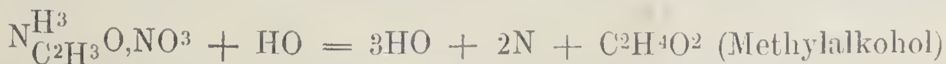
2) Cyanmethyl und Wasserstoff: Aethylamin (nämlich: $C^2H^3,C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^4H^5}$).

3) Cyanäthyl und Wasserstoff: Propylamin (nämlich: $C^4H^5,C^2N + 4H = N^{H^2}_{C^6H^7}$), u. s. w.

Als Wasserstoff liefernde Materialien wurden von Mendius verdünnte Schwefelsäure und Zink benutzt.

---

Gleichwie salpetrigsaures Ammon beim Erhitzen der wässerigen Lösung in Wasser und Stickgas zerfällt (vgl. S. 383), so zerfallen die salpetrigsauren Aminbasen unter gleichen Verhältnissen in Wasser, Stickgas und den entsprechenden Alkohol, z. B.



$$N^{H^3}_{C^2H^3}O,NO^3 + HO = 3HO + 2N + C^2H^4O^2 \text{ (Methylalkohol)}$$

(vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 144, S. 130 u. B. 145, S. 40).

---

Aethylamin.

Um die nahen Beziehungen dieser Verbindungen zum Ammoniak und Ammonium zu zeigen, wird es genügen, die wichtigeren besonderen Eigenthümlichkeiten der ersteren, des Aethylamins, und der letzteren, des Teträthylammoniumoxydhydrats, näher anzugeben. — Das reine wasserfreie Aethylamin ($N^{H^2}_{Ae}$ oder $N^{H^2}_{C^4H^5}$) ist eine wasserhelle, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche bei 8° C. ein spec. Gew. = 0,6964 besitzt, in einem Gemische von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt und bei 18,7° C. siedet. Es besitzt einen ausnehmend starken ammoniakalischen Geruch, giebt mit Chlorwasserstoffgas dicke weisse Nebel, wirkt so ätzend wie Kali und neutralisirt die Säuren vollständig, damit unter Zutritt von 1 Molecül Wasser Aethylammoniumoxydsalze erzeugend. Das schwefelsaure Salz ($N^{H^2}_{Ae}HO, SO^3$ oder $N^{H^3}_{Ae}O, SO^3$) ist in Weingeist löslich, während das entsprechende Ammoniumsalz ($NH^4O,SO^3$) darin unlöslich ist, welches verschiedene Verhalten zur Trennung des Aethylamins vom beigemengten Ammoniak benutzt werden kann. Das schwefelsaure Aethylamin oder richtiger schwefelsaure Aethylammoniumoxyd bildet auch mit schwefelsaurer Thonerde ein dem gewöhnlichen Ammonalaun (vgl. S. 387) in Betreff der chemischen Constitution und Krystallform vollkommen entsprechendes Doppelsalz. Mit Weinsäure liefert Aethylamin ebenfalls ein saures Salz, doch ist dieses in Wasser und auch in Weingeist sehr reichlich löslich, was mit dem entsprechenden Ammonsalze bekanntlich nicht der Fall ist. Das Aethylamin ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Die Lösung riecht dem wässerigen Salmiakgeiste ähnlich und lässt bei längerem Erhitzen alles Aethylamin entweichen. Gegen Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfersalze verhält sich die Lösung des Aethylamins dem Salmiakgeist ähnlich. Der in Alaunlösung bewirkte Niederschlag ist aber in einem Ueberschusse von Aethylamin löslich. Platinchloridlösung wird von einer mässig concentrirten Aethylaminlösung nicht sogleich gefällt: phosphorsäurehaltige Molybdänsäurelösung dagegen verhält sich gegen Aethylamin wie gegen Ammoniak. — Unter ähnlichen Verhältnissen, wo Oxamid entsteht (S. 388), geben Oxaläther und Aethylamin: Weingeist (Aethyloxydhydrat) und Aethyloxamid (nämlich: $AeO, C^2O^3 + N^{H^2}_{Ae} = AeO, HO + N^{H}_{Ae}C^2O^2$ oder $N^{H}_{\substack{Ae\\C^2O^2}}$), welchem ebenfalls eine Aethyloxaminsäure sich anreiht, u. s. w.

Teträthylammonium.

Das Teträthylammoniumoxydhydrat ist, wie schon erwähnt, krystallisirbar, in Wasser sehr löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter und scharf, und wirkt ätzend wie Kalilösung, der sie auch im Geruche gleicht. Sie verseift Fette, zieht Kohlensäure aus der Luft an und entwickelt schon in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich gegen eine traubenzuckerhaltige Kupferoxydlösung wie Kali. Die Reactionen gegen gelöste Metallsalze sind dieselben wie die des Kalis mit Ausnahme der gegen Chromoxydsalze, bei welchen der erzeugte Niederschlag von Chromoxydhydrat im Ueberschusse der Base nicht löslich ist. Beim Erhitzen des Teträthylammoniumoxydhydrats mit Iodäthyl findet keine weitere Incorporation von Aethyl statt, sondern es entstehen Triäthylammoniumiodür ($N^{H}_{Ae^3}I$) und Weingeist (= Aethyloxydhydrat).

---

Anderweitige Entstehung von äthylirten Aminbasen.

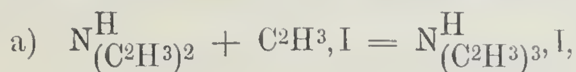
Bei der Darstellung von Aethylamin kann anstatt Iodäthyl auch Bromäthyl benutzt werden. Ebenso wird auch Aethylamin erzeugt, wenn Kalihydrat auf cyansaures Aethyloxyd einwirkt (nämlich: $AeO, C^2NO + 2KOHO = 2KOCO^2 + N^{H^2}_{Ae}$), und nimmt man hierbei, anstatt Kalihydrat, Kaliäthylat (KO AeO), so entsteht Triäthylamin (nämlich: $AeO, C^2NO + 2KO AeO = 2KO CO^2 + NAe^3$).

---

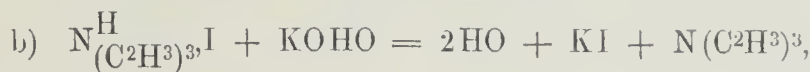
Was im Vorhergehenden vom Aethyl gesagt ist, kann im Allgemeinen auch auf die übrigen Aetherradicale (Methyl, Propyl, Butyl, Amyl) übertragen werden, wobei, wie bei den einfachen Aethersalzen, mannigfaltige Beispiele

von Isomerie sich darbieten. So ist Aethylamin = $N^{H^2}_{C^4H^5}$ isomer mit Dimethylamin = $N^{H}_{(C^2H^3)^2}$, Propylamin = $N^{H^2}_{C^6H^7}$ isomer mit Trimethylamin = $N(C^2H^3)^3$.

Das so eben erwähnte Trimethylamin, = $NC^6H^9$ oder $N(C^2H^3)^3$ oder $NMe^3$, ist in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen. Es kann direct durch Einwirkung von Iodmethyl auf Dimethylamin erzeugt werden, nämlich:



a) $N^{H}_{(C^2H^3)^2} + C^2H^3,I = N^{H}_{(C^2H^3)^3},I,$



b) $N^{H}_{(C^2H^3)^3},I + KOHO = 2HO + KI + N(C^2H^3)^3,$

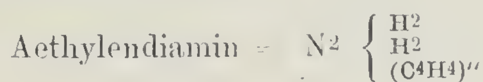
Trymethylamin.

findet sich aber auch natürlich vor, so im stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium olidum*), im Mutterkorn, im Hopfen, in der Heringslacke, und letztere ist auch das wohlfeilste Material, welches zu dessen Gewinnung benutzt werden kann. Zu diesem Behufe wird die Heringslacke mit Kalilauge destillirt, das Destillat mit Schwefelsäure neutralisirt, verdunstet, dann mit stärkstem Weingeiste aufgenommen, um das schwefelsaure Ammoniumoxyd zu trennen, und von der weingeistigen Lösung der Weingeist abdestillirt. Man wechselt die Vorlage, kühlt dieselbe mit einem Gemisch aus Eis und Kochsalz gut ab, giesst durch den Tubus Kalilauge in die Retorte und setzt die Destillation bei gelinder Wärme fort. Man erhält auf diese Weise in letzter Instanz eine farblose, sehr flüchtige, brennbare Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak und gesalzenen Heringen riecht, stark alkalisch reagirt, bitterlich scharf schmeckt und eine sehr concentrirte wässerige Auflösung der Aminbase ist. Die wasserfreie Base ist eine schon bei + 5⁰ siedende Flüssigkeit. Das Trimethylamin giebt mit Salzsäure zerfliessliche Krystalle, welche in absolutem Weingeiste löslich sind, was mit Salmiak nicht der Fall ist; es fällt Thonerde und löst den Niederschlag wieder auf, giebt mit Schwefelsäure und schwefelsaurer Thonerde Alaun wie Ammoniak. Es ist mit Methyl-Aethylamin und, wie bereits erwähnt, mit Propylamin isomer, mit welchem letzteren es auch nicht selten confundirt wird. Es unterscheidet sich von beiden zunächst darin, dass demselben nur noch 1 Aeq. Aetherradical einverleibt werden kann, während Methyl-Aethylamin deren 2, Propylamin deren 3 aufnehmen können.

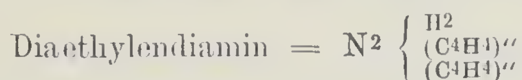
---

Atehylenirte Amine.

Den aethylirten Aminen schliessen sich die aethylenirten Diamine an. Es sind Doppelammoniake ($N^2H^6$), worin je 1, 2 oder 3 Doppelmolecüle Wasserstoff durch zweiatomige Alkoholene substituirt sind, so z. B.



Aethylendiamin = $N^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ (C^4H^4)'' \end{cases}$



Diaethylendiamin = $N^2 \begin{cases} H^2 \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \end{cases}$



Triaethylendiamin = $N^2 \begin{cases} (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \end{cases}$

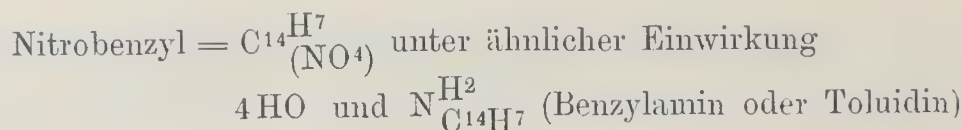
Aehnlich wie die Kohlenwasserstoffe aus der Methyl- und Methylenreihe lassen sich auch die Kohlenwasserstoffe aus der Phenyl- und Phenylenreihe dem Ammoniak unter Austritt von Wasserstoff einverleiben, und ganz besonders sind die nitrirten Substitute derselben geeignet, unter dem Einflusse desoxydirender Agentien (Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, nascirender Wasserstoff, arsenige Säure) solche Verbindungen zu liefern. So geben



Nitrophenyl = $C^{12}{}^{H^5}_{(NO^4)}$ durch Einwirkung von 6H:

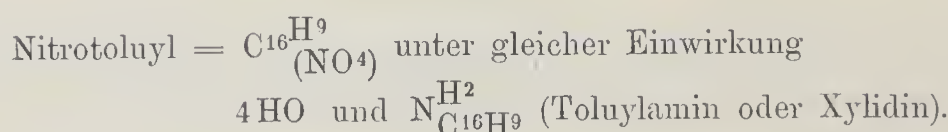


4HO und $N^{H^2}_{C^{12}H^5}$ (Phenylamin oder Anilin)



Nitrobenzyl $= C^{14}{}^{H^7}_{(NO^4)}$ unter ähnlicher Einwirkung

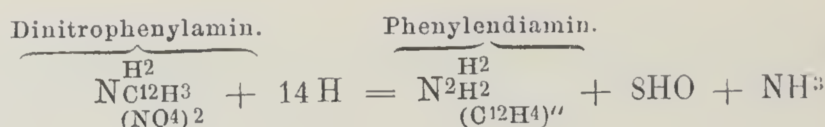
4 HO und $N^{H^2}_{C^{14}H^7}$ (Benzylamin oder Toluidin)



Nitrotoluyl $= C^{16}{}^{H^9}_{(NO^4)}$ unter gleicher Einwirkung

4 HO und $N^{H^2}_{C^{16}H^9}$ (Toluylamin oder Xylidin).

Die Kohlenwasserstoffe der Phenylenreihe ($C^{12}H^{12-8}$) liefern ebenfalls Diamine, und diese entstehen zunächst in ähnlicher Weise wie die vorhergehende durch Reduction der Dinitrosubstitute der Basen der Anilin- oder Phenylaminreihe, z. B.



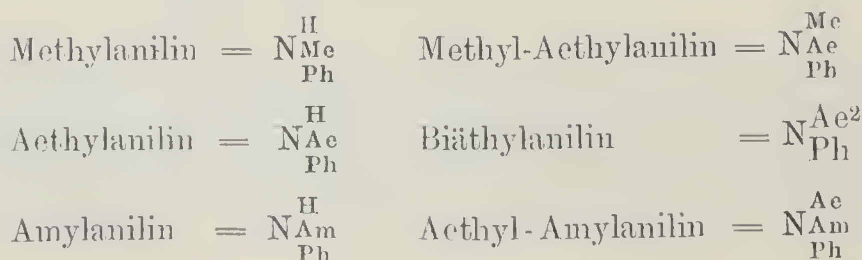
$$\underbrace{N\begin{matrix}H^2\\C^{12}H^3\\(NO^4)^2\end{matrix}}_{\text{Dinitrophenylamin.}} + 14\,H = \underbrace{N^2\begin{matrix}H^2\\H^2\\(C^{12}H^4)''\end{matrix}}_{\text{Phenylendiamin.}} + 8\,HO + NH^3$$

u. s. w.

**Anilin.** Von den im Vorhergehenden genannten Aminbasen ist in chemischer und technischer Beziehung das Phenylamin oder Anilin von besonderem Interesse. Es ist neben noch anderen ähnlichen Aminbasen im rohen Steinkohlentheeröle und im Dippel'schen Oele enthalten, und wurde hier zuerst von Runge und Unverdorben beobachtet. Ersterer nannte es Kyanol (Blauöl), weil es durch Chlorkalklösung schön blau gefärbt wird, letzterer gab ihm den Namen Krystallin, weil es mit Mineralsäuren leicht krystallisirbare Verbindungen eingeht. Es entsteht ausserdem in ziemlicher Menge bei der Destillation von Indigblau mit Aetzkali (daher der Name Anilin), ferner durch wechselseitige Einwirkung von Phenylsäurehydrat und Ammoniak in höherer Temperatur unter gleichzeitiger Abscheidung von Wasser, also in ähnlicher Weise wie Oxamid aus Ammoniak und Oxalsäurehydrat entsteht, daher auch der Name Phenylamid, endlich wenn eine weingeistige Lösung von Nitrobenzid (älterer Name des Nitrophenyls) zunächst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff versetzt und erwärmt wird ($C^{12}{}^{H^5}_{NO^4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + N^{H^2}_{C^{12}H^5}$). Auf diese letztere Bildungsweise bezieht sich der Name Benzidam.

Das Phenylamin oder Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich aber an der Luft bald bräunt, riecht eigenthümlich, besitzt bei $+ 16^0$ ein spec. Gew. = 1,02, siedet bei $182^0$ C., ist in Wasser wenig, in Weingeist, Aether, Chloroform, Oelen reichlich löslich; die wässerige Lösung färbt Chlorkalklösung purpurviolett, verhält sich gegen dreifach-gewässerte Schwefelsäure und chromsaures Kali dem Strychnin ziemlich ähnlich, giebt oxydirenden Mitteln gegenüber zur Entstehung von schönen Farbstoffen (Anilinfarben) Veranlassung.*)

**Aethylirte Anilinbasen.** Wie im Aethylamin, so können auch im Anilin oder Phenylamin 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Aetherradicale aus der Methylreihe substituirt werden, z. B.



Methylanilin $= N\begin{matrix}H\\Me\\Ph\end{matrix}$ Methyl-Aethylanilin $= N\begin{matrix}Me\\Ae\\Ph\end{matrix}$

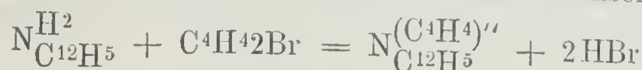
Aethylanilin $= N\begin{matrix}H\\Ae\\Ph\end{matrix}$ Biäthylanilin $= N\begin{matrix}Ae^2\\Ph\end{matrix}$

Amylanilin $= N\begin{matrix}H\\Am\\Ph\end{matrix}$ Aethyl-Amylanilin $= N\begin{matrix}Ae\\Am\\Ph\end{matrix}$

und wird Aethyl-Amylanilin mit Methyliodür behandelt, so entsteht Methyl-Aethyl-Amyl-Phenylammoniumiodür $= N\begin{matrix}Me\\Ae\\Am\\Ph\end{matrix}I$, welches mittelst Silberoxydhydrats über-

geführt wird in Methyl-Aethyl-Amyl-Phenylammoniumoxydhydrat $= N\left.\begin{matrix}Me\\Ae\\Am\\Ph\end{matrix}\right\} O, HO$, welches eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit ist ($Ph = C^{12}H^5$, $Am = C^{10}H^{11}$, $Ae = C^4H^5$, $Me = C^2H^3$).

Aehnliche Substitutionen können auch durch Alkoholene bewirkt werden, so entsteht bei der Einwirkung einer beschränkten Menge von Aethylenbromid auf Phenylamin zunächst Aethylen-Phenylamin und Bromwasserstoff, nämlich:



$$N^{H^2}_{C^{12}H^5} + C^4H^4 2Br = N^{(C^4H^4)''}_{C^{12}H^5} + 2\,HBr$$

u. s. w.

Anilide nennt man die den Amiden (Ammoniak, dessen Wasserstoff theilweis durch ein Säureradical substituirt ist), und Anilidsäuren die den Aminsäuren (z. B. Oxaminsäure) entsprechenden, mittelst Anilins erzeugten Verbindungen. So entspricht z. B. dem Benzamid, $= N^{H^2}_{C^{14}H^5O^2}$, das Benzanilid, $= N\begin{matrix}H\\C^{12}H^5\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}$, und gleichwie ersteres beim Kochen mit Kalilauge Benzoësäure und Ammoniak giebt, so dieses Benzoësäure und Anilin oder Phenylamin $= N^{H^2}_{C^{12}H^5}$ oder $N^{H^2}_{Ph}$. Anilide.

*) Das im Handel unter dem Namen Anilinöl vorkommende Fabricat, welches technisch zur Erzeugung der sogenannten Anilinfarbstoffe benutzt wird, ist kein reines Anilin. Es kann neutrales Oel beigemengt enthalten, was sich aber schon durch die unvollständige Löslichkeit in verdünnten Säuren kundgiebt. Ausserdem enthält es stets mehr oder weniger von homologen höhern Aminen, so besonders Benzylamin oder Toluiidin, dessen Gegenwart darin für die Erzeugung gewisser Farbengrundlagen (so besonders des Rosanilins) unerlässlich ist (vgl. Handb. der angew. pharmac. u. technisch-chemischen Analyse etc. 1871, S. 78 u. ff., wo auch das Nähere mitgetheilt ist über die Prüfung der Anilinfarbstoffe auf Arsengehalt, in Folge bei der Fabrication als wasserstoffentziehendes Mittel mehrentheils angewendeter Arsensäure). — Noch ein anderes, auch in beschränkten pharmac. Laboratorien leicht auszuführendes, allgemeines Verfahren behufs Prüfung von derartigen Färbemitteln oder damit gefärbten Gegenständen, gleichviel ob starre oder flüssige, nach dieser Richtung hin ist folgendes: Man übergiesst in einer Porcellanschaale eine angemessene Menge von dem Gegenstande (von oberflächlich gefärbten das Abgeschabte, von durch und durch gefärbten die Abschnitzel, von flüssigen ein angemessener Antheil von der Flüssigkeit selbst und zwar um so mehr je verdünnter dieselbe ist) mit einem Uebermaasse von reiner Aetznatronflüssigkeit, lässt im Dampfbade bis zur Syrupsdicke abdunsten, dann erkalten, nimmt den Rückstand mit einem starken Uebermaasse von reiner Salzsäure auf, giesst das Ganze in einen kleinen Destillirkolben (Fig. 143 oder bei grösserer Menge Fig. 46), fügt etwas Eisenchlorür hinzu, destillirt die Flüssigkeit aus dem Chlorcalciumbade (nicht innerhalb eines Drahtkorbes) soweit wie thunlich ab und versetzt schliesslich das in der abgekühlten Vorlage, worin ursprünglich ein wenig reines Wasser vorgeschlagen, angesammelte De tillat mit dem mehrfachen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers. Bei Anwesenheit von Arsen ist solches als Chlorarsen überdestillirt und es entsteht in letzter Instanz ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. Ist nun diese letztere Prüfung bejahend ausgefallen und wünscht man die Quantität der vorhandenen arsenigen Säure einigermaassen festzustellen, so kann dies auf die Weise geschehen, dass man in den erkalteten Destillirkolben, nach Hinwegnahme des Dampfabführungsrohrs, eine angemessene Menge verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,113) zugiebt (etwa dreimal soviel als ursprünglich von offic. Aetznatronlauge, spec. Gew. = 1,33, angewandt wurde), das Ganze wohl umschüttelt, die Destillation in gleicher Weise mit vorgelegter neuer Vorlage wiederholt, schliesslich das Destillat in gleicher Weise prüft, beide dann vermischt und Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung einleitet und das Gefäss verschliesst. Nach 24stündiger Ruhe wird die klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewicht gesammelt, mit schwachem Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgesüsst, sodann getrocknet und gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Die Gewichtszunahme des innern Filters durch 1,242 getheilt ergiebt die entsprechende Menge arseniger Säure. Anilinöl.

Gleichwie in den Kohlenwasserstoffsäuren Wasserstoff aus dem Radicale durch Chlor, Brom, Iod und Nitroxyl ($NO^4$) substituirt werden kann, so auch in vielen

Substituirte Aminbasen.

hydrocarbylirten Ammoniaken. Es lassen sich theils unmittelbar, theils mittelbar chlorirte, bromirte, iodirte, nitrirte Aminbasen erzeugen, d. h. hydrocarbylirtes Ammoniak, in dessen Hydrocarbyl ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom u. s. w. substituirt sind, wobei aber die basische Wirksamkeit in dem Maasse abnimmt, als das Substituens sich vermehrt. Das einfach-gechlorte, einfach-bromirte und einfach-nitrirte Anilin = $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^{12}H^4 \atop Cl}$, $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^{12}H^4 \atop Br}$, $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^{12}H^4 \atop (NO^4)}$ liefern mit Säuren wohl charakterisirte Salze, die zweifach-substituirten Verbindungen sind mehrentheils neutral, die dreifach-substituirten sind durchaus indifferent.

---

Cyan-Aminbasen.

Neben basischen Hydrocarbylen können auch organische Säureradicale z. B. Cyan, in das Ammoniak als Substituens eingehen und so die Bildung von anderweitigen Aminbasen veranlassen, so entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan = CyCl auf Aethylamin: Cyan-Aethylammoniumchlorür, nämlich $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^4H^5} + C^2N, Cl =$ $\left.N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^4H^5 \atop C^2N}\right\}$ Cl, gegen welches Kalihydrat sich wie gegen Ammoniumchlorür (Salmiak) verhält; es entstehen: $2HO + KCl + N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^4H^5 \atop C^2N}$, d. h. Cyanäthylamin. Aehnlich verhalten sich Diäthylamin, Methylamin, Phenylamin u. s. w. Die basischen Eigenschaften dieser und ähnlicher Ammoniake sind aber sehr vermindert (vgl. § 185). Mit diesen Cyanaminbasen sind übrigens gewisse hydrocarbylirte Ammoniake nicht zu verwechseln, welche Cyan nicht als Substituens, sondern als Paarling enthalten, und somit den aldehydirten Säuren vergleichbar sind. So z. B. das Cyanilin, welches unmittelbar durch Einwirkung von Cyan auf Anilin ohne Austritt von Wasserstoff entsteht, nämlich: $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^{12}H^5} + C^2N = Cy, N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{C^{12}H^5}$, und woraus durch Einwirkung von das Cyan zerstörenden Agentien so leicht Anilin regenerirt werden kann.

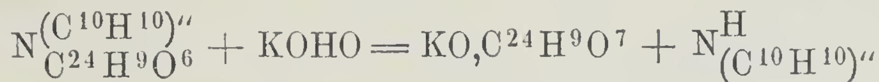
---

Natürliche Stickstoffbasen.

§ 185. Die substituirten und gepaarten Ammoniake sind übrigens, wie schon aus dem natürlichen Vorkommen des Trimethylamins (vgl. S. 403) hervorgeht, nicht ausschliesslich Kunsterzeugnisse, sondern viele derartige Verbindungen werden auch fertig gebildet in organisirten Körpern, Pflanzen und Thieren, angetroffen, und zwar sind es besonders Pflanzen von starker arzneilicher Wirksamkeit, in welchen solche Stoffe als Träger eben dieser Wirksamkeit angetroffen werden. Man bezeichnet daher auch diese Stoffe gewöhnlich mit den Namen Pflanzenbasen, vegetabilische Alkalien, Alkaloide und betrachtete dieselben bislang fast ausschliesslich als gepaarte Ammoniake, deren Alkalität aber durch das darin enthaltene Ammoniak, und deren eigenthümliche arzneiliche Wirksamkeit vorzugsweise durch den mit diesem Ammoniak verbundenen Paarling bedingt sei. Wenn nun auch diese Ansicht von der näheren Constitution der Pflanzenbasen für manche derselben vieles für sich hat und keineswegs allgemein als unrichtig verworfen werden kann, so haben doch andererseits vielfache neuere Untersuchungen es ausser Zweifel gesetzt, dass sehr viele derselben in Betreff ihrer chemischen Constitution den Aminbasen sich anschliessen und nicht als gepaarte, sondern als substituirte Ammoniake sich verhalten. Mehrentheils sind diese Substituenten, als ein Ganzes aufgefasst, dreiwerthig, d. h. sie vertreten 3 Aeq. Wasserstoff, und es kann somit dem betreffenden Alkaloid, um es in eine vollständig sub-

stituirte Ammoniumbase überzuführen, nur noch 1 Aeq. eines einwerthigen Aetherradicals oder basischen Hydrocarbyls einverleibt werden (eine Ausnahme unter den natürlichen Alkaloiden bietet z. B. das Coniin dar, dessen Substituens nur zweiwerthig ist). Die nähere Constitution dieser Substituenten, deren Ein- oder Zwei-Werthigkeit gewöhnlich durch Kommata bezeichnet wird, ist mit wenigen Ausnahmen (Chenopodin oder Trimethylamin) noch unbekannt, daher auch eine künstliche Production der meisten natürlichen Alkaloide bis dahin noch nicht geglückt ist. Findet sich in einem Alkaloide unter den Substituenten ein Säureradical, gleichviel ob sauerstoffhaltig oder sauerstofffrei (z. B. Cyan), so ist dadurch, wie ja auch bei den künstlich erzeugten Amiden und Aniliden der Fall ist, die Alkalität sehr vermindert, zuweilen kaum nachweisbar. Dieselbe tritt aber sogleich kräftig hervor, wenn unter dem Einflusse chemischer Agentien das Säureradical ausgeschieden und an dessen Stelle Wasserstoff eingeführt wird. So spaltet sich z. B. das kaum basische Piperin (dessen rohe Formel = $C^{34}H^{19}NO^{6}$) bei der Behandlung mit Kalihydrat unter Theilnahme von HO in Piperinsäure ($C^{24}H^{9}O^{7}$), welche an das Alkali übergeht, und stark basisches Piperidin ($NC^{10}H^{11}$), woraus hervorgeht, dass die wahre Constitution des Piperins der rationellen Formel $N\begin{matrix}(C^{10}H^{10})'' \\ C^{24}H^{9}O^{6}\end{matrix}$ entspricht, d. h. es ist Ammoniak, von dessen 3 Wasserstoffäquivalenten 2 durch das zweiwerthige Molecül $C^{10}H^{10}$ (vielleicht Amylen) und 1 durch das sauerstoffhaltige Radical der Piperinsäure substituirt sind, und jene Spaltung kann somit durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:

**Chemische Constitution der Alkaloide.**



$$N\begin{matrix}(C^{10}H^{10})'' \\ C^{24}H^{9}O^{6}\end{matrix} + KOHO = KO,C^{24}H^{9}O^{7} + N\begin{matrix}H \\ (C^{10}H^{10})''\end{matrix}$$

und entspricht vollkommen dem Verhalten des Benzanilids unter ähnlichen Verhältnissen (vgl. S. 405). Aehnlich verhält es sich mit dem Atropin, Narcotin. Es sind Aminbasen, welche unter den Substituenten des Wasserstoffs ein Säureradical enthalten. Das Solanin dagegen ist ein Glycosid, d. h. ein mit Zuckeranhydrid gepaartes substituirtes Ammoniak, und zerfällt in der That beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker und ein verhältnissmässig sehr starkes Alkaloid, Solanidin genannt (vgl. § 189).

---

**Allgemeine Eigenschaften.**

Die natürlichen Pflanzenbasen sind mit wenigen Ausnahmen (die sauerstofffreien, welche flüssig und destillirbar sind) fest und krystallinisch, beim Erwärmen zunächst schmelzend, dann unter Zersetzung und Zurücklassung von stickstoffhaltiger Kohle verdampfend; beim Zutritt der Luft erhitzt, stossen sie leicht entzündliche Dämpfe aus und hinterlassen einen kohligen Rückstand, welcher bei fortgesetztem Erhitzen mehr oder weniger leicht endlich vollständig verschwindet. In Wasser sind nur wenige reichlich (z. B. Nicotin), andere ziemlich (Codein), die meisten sehr wenig oder kaum löslich. Die wässerigen Lösungen reagiren alkalisch, schmecken mehrentheils bitter, zuweilen scharf (Veratrin). In Weingeist, besonders heissem, sind sie ohne Ausnahme löslich, und zwar um so reichlicher, je stärker der Weingeist, mit Ausnahme des Strychnins, welches in wasserfreiem Weingeist kaum löslich ist. Von Aether werden einige in reich-

Allgemeine chemische Verhältnisse der Alkaloide.

licher Menge (Chinin, Veratrin), andere kaum (Morphin, Strychnin, Cinchonin) aufgenommen. In Chloroform sind sie mehrentheils reichlich löslich (Ausnahme: Morphin, Cinchonin). Von säurefreien alkalischen Laugen wird nur das Morphin in reichlicher Menge gelöst. Von conc. Schwefelsäure werden manche unter eigenthümlichen Färbungen in Folge stattfindender Zersetzung aufgenommen (Morphin, Veratrin), andere zeigen hierbei solche Färbung nicht (Strychnin, die Chinaalkaloide), ähnlich verhält es sich mit Salpetersäure. Von verdünnten Säuren werden sie in reichlicher Menge gelöst, und wird in die sehr verdünnte und etwas erwärmte Säure so lange von dem fein zerriebenen Alkaloide eingetragen, bis es nicht mehr gelöst wird, so ist die Säure vollständig neutralisirt (Ausnahmen bieten solche alkaloidische Substanzen dar, welche als Substituenten des Wasserstoffs Säureradicale enthalten, z. B. Narcotin, Piperin, Atropin). Wird nun die Lösung filtrirt und langsam verdunsten gelassen, so wird mehrentheils ein wohl krystallisirtes Salz erhalten, welches nach Entfernung allen Krystallwassers, wenn solches vorhanden, ausser dem Alkaloid und der Säure noch die Elemente von 1 Molecül Wasser enthält, also genau so, als wenn zur Neutralisation der Säure Ammoniak angewendet worden wäre. Die Haloidwasserstoffsäuren dagegen verbinden sich mit dem Alkaloide, wie mit Ammoniak, ohne Wasseraufnahme. Die wässerigen Lösungen der Alkaloidsalze werden durch Lösungen von anorganischen Alkalien gefällt, der Niederschlag wird durch einen Ueberschuss des Alkalis nicht gelöst (Ausnahme bei Morphium). Die Lösung wird ferner gefällt durch Platinchlorid (Ausnahme bei Veratrin bei mässiger Verdünnung der Lösung, ebenso Coniin) in Folge der Bildung eines dem Platinsalmiak entsprechenden wenig löslichen Doppelsalzes, welches gewöhnlich zur Feststellung des Atomgewichts des betreffenden Alkaloids benutzt wird. Aehnlich verhält sich mehrentheils Quecksilberchlorid. Ausserdem bringen noch Fällungen hervor Gerbsäurelösung, Iod in Iodkaliumlösung gelöst, Auflösungen von Kalium-Quecksilberiodid, Rhodankalium, Pikrinsäure u. s. w. Der durch Iodlösung erzeugte Niederschlag ist ein Hyperiodür des iodwasserstoffsauren Salzes (Jörgensen). — Auf den polarisirten Lichtstrahl üben die natürlichen Alkaloide, in wässeriger Salzlösung angewandt, mit wenigen Ausnahmen (Cinchonin, Narcotin) eine nach links ablenkende Wirksamkeit aus. Pharmaceutisch wichtige Alkaloide sind folgende:

## 1. Opium-Alkaloide.

Opium-Alkaloide.

§ 186. Opium nennt man den aus den verletzten Samenkapseln des Mohns ausgeflossenen und an der Luft eingetrockneten Milchsaft. Es ist reich an Stickstoffbasen; man kennt zur Zeit deren fast zwanzig, worunter Morphin, Codein, Papaverin, Opianin, Thebain (Paramorphin), Narcein (Pseudomorphin), Narcotin (Opian, Derosne's Salz), welche jedoch mit Ausnahme von Morphin, Codein und Narcotin immer nur in sehr untergeordneter Menge und auch nicht immer gleichzeitig in jeder Opiumsorte vorkommen. Ausserdem finden sich noch mehrere andere krystallisirbare stickstofffreie Substanzen darin vor, welche theils neutral (Porphyroxin oder Opin und Meconin oder Opianyl), theils sauer (Meconsäure) sind.

## a. Morphin.

Das Morphin (*Morphium*) ist bei weitem die wichtigste unter den Opiumbasen, und zwar sowohl rücksichtlich der vorherrschenden Menge, als auch bezüglich der arzneilichen Wirksamkeit, denn es ist der hauptsächlichste Träger der Arzneiwirkung des Opiums, dessen Gehalt daran jedoch sehr bedeutende Schwankungen (8—15 %) darbietet. Es ist darin zum Theil mit Schwefelsäure, zum Theil mit Meconsäure verbunden enthalten. Behufs der Gewinnung kann man am einfachsten folgendermaassen verfahren: Morphin

Eine beliebige Menge Opium wird zerkleinert und dreimal mit destillirtem Wasser kalt ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden filtrirt und das Filtrat im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit starkem Weingeist aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Filter wiederholt mit gleichem Weingeiste ausgesüsst, das gesammte Filtrat darauf mit gleichviel Wasser vermischt und, wenn nöthig, abermals filtrirt. Das Filtrat wird nun bis zur starken alkalischen Reaction mit Salmiakgeist versetzt und die Mischung bedeckt durch mehrere Tage bei Seite gestellt. Das Morphin, welches im verdünnten Weingeist nur sehr wenig löslich ist, krystallisirt fast vollständig heraus. Die Krystalle werden in einem Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist ausgewaschen und getrocknet, oder man löst dieselben in verdünnter Kalilauge, wobei jede Spur beigemengten Narcotins ungelöst zurückbleibt, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einer angemessenen Menge aufgelösten kohlensauren Ammons und lässt durch 24 Stunden stehen. Die Krystalle werden gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Erforderlichen Falls können sie durch Auflösen in siedendem Weingeist und Umkrystallisiren noch vollständiger gereinigt werden. — Von der gesammten weingeistigen Mutterlauge wird nach vorgängigem Ansäuern mit Essigsäure in zweckmässiger Weise der Weingeist abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird mit etwas reiner Kalilösung alkalisch gemischt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon versetzt und die Mischung durch längere Zeit bei Seite gestellt — der Rest des Morphins krystallisirt allmälig aus. Bei Verarbeitung grösserer Mengen von Opium kann auch hierbei die Gewinnung von Codein berücksichtigt werden durch vorgängiges Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether (vgl. S. 412). Bereitung des Morphins.

*) Ph. Germ. (1872) verlangt, dass das in den Apotheken vorräthig gehaltene Opiumpulver mindestens 10 Proc. Morphin enthalte. Es ist daher Pflicht des Apothekers, das Opiumpulver, wenn nicht aus geprüftem Opium selbst bereitet, sondern käuflich acquirirt, und ebenso das rohe Opium vor der Verwendung zu pharmaceutischen Zwecken einer genauen Prüfung sowohl im Allgemeinen als auch nach der genannten Richtung hin zu unterwerfen. (vgl. das Verf. Handbuch der angew. pharmac. und technisch-chemischen Analyse S. 238 u. ff., ferner H. Hager's Commentar zur Phar. Germ. B. 2, S. 519 u. ff., wo der Gegenstand besonders ausführlich behandelt ist).

Das reine Morphin erscheint als weisse, glänzende, durchsichtige, rechtwinkelige Säulen, oder als kleine spiessige Krystalle, oder endlich als krystallinisches Pulver, ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt bitter. Längere Zeit bei 110° erwärmt, werden die Krystalle trübe und undurchsichtig, indem sie 6 % Wasser verlieren. Für sich auf Platinbleich erhitzt, schmilzt es, zersetzt sich, stösst entzündliche Dämpfe aus und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser, Aether, Chloroform und Phenyl (Benzol) nur wenig löslich, löslich in 90 kaltem und 36 siedendem Weingeist von 90 %. Sehr reichlich wird es dagegen von verdünnten Säuren aufgenommen, welche dadurch neutralisirt werden. Lösungen von säurefreien fixen Alkalien nehmen es ebenfalls in reichlicher Menge auf, viel weniger dagegen Aetzammoniakflüssigkeit. In einem Reagircylinder Dessen Eigenschaften

mit dreifach gewässerter Schwefelsäure übergossen und im Wasserbade gelinde erwärmt, wird es ohne Färbung gelöst, und auch beim Zutröpfeln von aufgelöstem chromsauren Kali tritt schliesslich nur eine schwache grünliche Färbung ein in Folge von Reduction der Chromsäure zu Oxyd. — Officinelle Salpetersäure giebt bei gleichem Verfahren mit Morphin anfangs eine gelbe, dann hyacinthrothe Lösung, welche mit Wasser verdünnt durch Zusatz von aufgelöstem Zinnchlorür nicht violett wird. — Chlor und Brom wirken ebenfalls in kräftiger Weise zersetzend auf das Morphin ein, daher auch chlor- und bromhaltige Substitute desselben, wie solche vom Codein dargestellt worden sind, nicht existiren. —

und Verhalten gegen Reagentien.

Verdünnt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit etwas Wasser, erwärmt gelinde und trägt allmälig Morphin ein, so lange als noch davon gelöst wird, so bietet die gewonnene Lösung folgendes charakteristisches Verhalten dar:

Verdünnte Aetzkalilösung bringt eine Trübung hervor, welche schon durch einen geringen Ueberschuss von der Kalilösung leicht verschwindet, daher wohl auch gar nicht entsteht, wenn man von vornherein zu viel Kalilösung zugefügt. Ein Einsatz von aufgelöstem zweifach-kohlensauren Kali oder wenig Salmiak macht aber sehr bald die Trübung wieder erscheinen;

Aetzammoniakflüssigkeit bewirkt allmälig einen weisen Niederschlag, welcher nur durch sehr viel Ammoniak gelöst wird, nicht aber durch Aether und auch nicht durch Chloroform;

aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali bewirkt in kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag, welcher durch mehr von der Kalisalzlösung nicht gelöst wird; hat man aber die neutrale Morphinlösung zuvor mit etwas freier Säure versetzt, so entsteht darin durch zweifach-kohlensaures Kali kein Niederschlag, ausser beim Erwärmen, wodurch die die Fällung verhindernde freie Kohlensäure ausgetrieben wird;

verdünnte Eisenchloridlösung veranlasst eine blaue Färbung der Flüssigkeit, und die letztere enthält nun Eisenchlorür, wie leicht durch rothes Blutlaugensalz nachzuweisen,

Iodsäure in verdünnter Lösung oder als aufgelöstes iodsaures Kali zugesetzt wird zu Iod reducirt, welches die Mischung bräunlich färbt, und setzt man nun etwas Chloroform zu und schüttelt, so nimmt letzteres das freigewordene Iod auf und färbt sich dadurch schön roth. Die überstehende Flüssigkeit bleibt aber gefärbt und wird beim Zusatze von Salmiakgeist noch tiefer gefärbt.

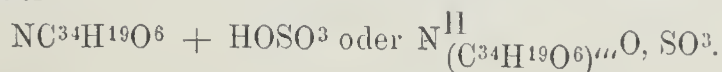
---

Aequivalent des Morphins.

Wird eine Auflösung von Morphin in Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöstem Platinchlorid ($PtCl^2 = 99 + 71 = 170$) vermischt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Morphiumplatinchlorid, dessen Zusammensetzung der des Ammoniumplatinchlorids entspricht. 100 Gewichtsth. (z. B. 100 Centigrm.) von diesem Niederschlage, beim Zutritt der Luft verbrannt, hinterlassen 20,13 Gewichtsth. metallisches Platin. Dies giebt auf 1 Aeq. Platin (99) 391,5 Gewichtsth. verflüchtigbare und verbrennliche Substanz. Werden nun hiervon 2 At. Chlor = 71 und 1 Molecül Chlorwasserstoff = 36,5 abgezogen, so ergiebt sich für ein Molecül der organischen Base die Zahl 285. Als constituirende Elemente dieser letztern hat die Elementaranalyse Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ergeben, und zwar für obige Menge in der empirischen Formel $NC^{34}H^{19}O^6 = \overset{+}{M}ph$ entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen. Da nun durch Einwirkung von Methyl- oder Aethyliodür dem Morphin nur 1 Molecül Aetherradical einverleibt werden kann, so geht daraus hervor, dass es als eine tertiäre Aminbase sich auffassen lässt, d. h. als Ammoniak, dessen 3 At. Wasserstoff durch die denselben gleichwerthige Verbindung $C^{34}H^{19}O^6$ substituirt sind, also als Morphylamin = $N(C^{34}H^{19}O^6)'''$ oder $NMph'''$. Die nähere Zusammensetzung des Substituens $C^{34}H^{19}O^6$ ist zur Zeit noch

unbekannt. — Der durch Einwirkung von Methyliodür gewonnene Körper ist Methyl-Morphyl-Ammoniumiodür + $N^{Me}_{Mph'''}I$ und wird durch feuchtes Silberoxyd verwandelt in AgI und Methyl-Morphyl-Ammoniumoxydhydrat = $N^{Me}_{Mph'''}O, HO$. Aehnlich verhält sich Iodäthyl. —

Das krystallisirte Morphin, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel Mph 2HO = 303 entspricht, kann auch als Morphyl-Ammoniumoxydhydrat = $N^{H}_{Mph'''}O, HO$ betrachtet werden, dessen letztes Glied in den Sauerstoffsalzen durch eine Säure ersetzt ist. Das bei + 100° getrocknete schwefelsaure Morphin ist in der That entweder



$$NC^{34}H^{19}O^{6} + HOSO^{3} \text{ oder } N^{H}_{(C^{34}H^{19}O^{6})'''}O, SO^{3}.$$

---

Von Morphinsalzen werden folgende vorzugsweise als Arzneimittel benutzt:

**Essigsaures Morphin.**

Essigsaures Morphin, *Morphium aceticum,* = $\overset{+}{M}ph HOAc$ = 345. Man zerreibt vier Theile krystallisirtes Morphin in einer flachen Porcellanschale zu feinem Pulver, vermischt dieses mit einer Mischung aus 1 Th. concentrirtester Essigsäure und ½ Th. Wasser, lässt das Gemisch mit Fliesspapier bedeckt an einem lauwarmen Orte stehen, bis es fest geworden, und zerreibt es dann zu feinem Pulver. Das also gewonnene Präparat stellt ein weisses Pulver dar von schwach säuerlichem Geruche und stark bitterem Geschmack, verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne allen Rückstand, ist in Wasser fast vollständig, nach Zusatz einiger Tropfen conc. Essigs vollständig löslich, ebenso in Weingeist, nicht in Aether, und bietet übrigens alle im Vorhergehenden angeführten, die Auflösung von Morphin in verdünnter Schwefelsäure charakterisirenden Reactionen dar.

**Schwefelsaures Morphin.**

Schwefelsaures Morphin, *Morphium sulfuricum* = $\overset{+}{M}ph HOSO^{3} + 5HO$ = 379. Man zerreibt in einem Porcellanschälchen reines Morphin zu Pulver, übergiesst es mit der 20fachen Menge Wasser, erwärmt die Mischung und fügt, unter fortdauerndem Umrühren, verdünnte reine Schwefelsäure tropfenweis hinzu, bis Alles gelöst ist. Man überlässt hierauf die Mischung an einem mässig warmen Orte der Selbstverdunstung und Krystallisation. Es bildet büschelförmig vereinte, zarte, farblose Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, in höherer (bis 120°) aber das Krystallwasser (sehr nahe 12%) abgeben. Es ist in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, die Lösung schmeckt bitter; es verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe vollständig; giebt mit Aetzkaliflüssigkeit keinen oder einen Niederschlag, welcher durch mehr von dem Fällungsmittel gelöst wird, ohne dabei den Geruch nach Ammoniak zu entwickeln, und zeigt im Uebrigen alle die Morphin- und Schwefelsäuresalze charakterisirenden Reactionen.

**Salzsaures Morphin.**

Salzsaures Morphin, *Morphium muriaticum, S. hydrochloratum s. chlorhydricum,* = $\overset{+}{M}ph HCl + 6HO$. Man verfährt wie bei der Bereitung des vorhergehenden Salzes, nur dass man anstatt Schwefelsäure unverdünnte officinelle Chlorwasserstoffsäure anwendet. Es krystallsirt in zarten, weissen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Es ist luftbeständig, verliert aber in der Wärme alles Krystallwasser (14%), schmeckt bitter, ist in 16—20 Th. kaltem, gleichviel heissem Wasser, auch in Weingeist löslich und verhält sich gegen Reagentien wie die Morphinsalze und die Salzsäuresalze überhaupt.

---

Von den zahlreichen Umsetzungsproducten, welche das Morphin unter der Einwirkung chemischer Agentien liefert, ist in neuerer Zeit dasjenige, welches entsteht, wenn Morphin in Berührung mit starker Salzsäure unter hohem Drucke

einer höhern Temperatur (140 bis 150° C.) ausgesetzt wird, unter dem Namen Apomorphin im Zustande salzsaurer Verbindung zur arzneilichen Anwendung empfohlen worden. Dessen elementare Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{34}H^{17}NO^{4}$; es ist also aus dem Morphin entstanden durch Austritt von je 2 Atomen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser, unterscheidet sich ausserdem von diesem durch reichliche Löslichkeit in Aether und Chloroform und grosse Unbeständigkeit, welcher letzterer Umstand, neben dem hohen Preise (denn Morphin liefert davon kaum 10 Proc., häufig kaum halb soviel) der Anwendung sehr entgegensteht. (Vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VII, S. 178 u. ff., Pharm. Centralbl. 1870. S. 408. Wiggers's Jahresber. f. 1873. S. 333.)

## b. Codein.

Codein. Das Codein, *Codeinum*, abgeleitet von χώδη, Mohnkopf, bleibt in Folge seiner grösseren Löslichkeit in der weingeistigen Mutterlauge zurück, woraus durch Aetzammoniak das Morphin ausgefällt worden ist. Diese werden nach vorgängiger Ansäuerung mit Essigsäure abdestillirt; der wässerige Rückstand wird mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Aether, worin Codein sehr löslich ist, ausgeschüttelt und die abgeschiedenene ätherische Flüssigkeit der Selbstverdunstung überlassen. Das Codein kystallisirt hierbei in kleinen, zarten, nadelförmigen Krystallen, welche durch wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Krystallisation vollkommen farb- und geruchlos dargestellt werden können. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es bei langsamem Erkalten nicht selten in grossen rhombischen Octaëdern aus.

Eigenschaften. Das Codein ist beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennlich, schmeckt bitter, hintennach widerlich scharf, erfordert zur Auflösung 80 Th. kaltes und nur 17 Th. kochendes Wasser, worin es zunächst ölartig schmilzt; in Weingeist, Aether ist es noch reichlicher löslich. Die Auflösungen reagiren stark alkalisch. Zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure oder officineller Salpetersäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, es reducirt nicht Iodsäure, giebt mit Chlor, Brom, Salpetersäure chlorirte, bromirte und nitrirte Substitute. Verdünnte Säuren nehmen Codein leicht auf und werden dadurch neutralisirt. Die Salze sind meistens krystallisirbar; in Wasser gelöst, darauf mit Aether und einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt und geschüttelt, wird nichts abgeschieden. Aus Iodsäurelösung wird dadurch kein Iod reducirt, verdünnte Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt.

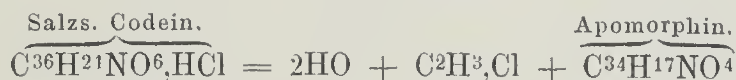
Die Auflösung des Codeins in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, Codein-Platinchlorid, welcher nach vollkommener Entwässerung durch Trocknen zwischen 100 und 120° C. beim Verbrennen 19,57% Platin hinterlässt. Dies giebt auf 1 Atom Platin, = 99, 405,5 verflüchtigbare und verbrennliche Substanz; hiervon 2 Atome Chlor = 71 und 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure = 36,5 abgezogen, bleiben für die organische Base 299, als deren elementare Zusammensetzung die Analyse die Verhältnisse $NC^{36}H^{21}O^{6} = \overset{+}{Cd}$ ergeben hat. Das aus wässeriger Lösung auskrystallisirte Codein enthält 2 Molecüle Wasser, seine empirische Formel ist demnach $\overset{+}{Cd}\,2HO = 317$.

Das Codein nimmt, wie Morphin, nur 1 Molecül Aetherradical auf, es ist demnach ein Triamin $= N(C^{36}H^{21}O^{6})'''$, also Codeylamin; das wasserhaltige kann als Codeyl-Ammoniumoxydhydrat $= N^{H}_{Cod'''}O, HO$ aufgefasst werden, dessen letztes

Glied in den Sauerstoffsalzen durch eine Säure vertreten ist. Das Codeyl, dessen nähere chemische Constitution unbekannt ist, unterscheidet sich in der Zusammensetzung von Morphyl nur durch ein Plus von 2CH; aber nichts desto weniger sind Morphin und Codein in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten so ausserordentlich von einander verschieden.

Das wasserfreie Codeyl-Ammoniumiodür = $N\begin{matrix}H\\(C^{36}H^{21}O^{6})'''\end{matrix}I$, welches so leicht durch Auflösen von Codein in heisser wässeriger Iodwasserstoffsäure, Erkaltenlassen und Trocknen der gebildeten Krystalle bei + 100° C. erhalten wird, hat genau dieselbe Zusammensetzung wie Methyl-Morphyl-Ammoniumiodür = $N\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\(C^{34}H^{19}O^{6})'''\end{matrix}I$, ist aber letzterem in den Eigenschaften höchst unähnlich. Feuchtes Silberoxyd scheidet aus ersterem unverändertes Codein, also Codeyl-Ammoniumoxydhydrat, ab, aus letzterem aber in Wasser sehr lösliches Methyl-Morphyl-Ammoniumoxydhydrat (= $N\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\(C^{34}H^{19}O^{6})'''\end{matrix}O,HO$) in Gestalt eines dunkeln Pulvers.

Unter denselben Verhältnissen, wie aus dem Morphin, haben Matthiessen und Wright auch aus dem Codein Apomorphin erzeugt, nur tritt hier gleichzeitig auch Methyl in der Form von Methylchlorür aus, nämlich:



$$\underbrace{C^{36}H^{21}NO^{6},HCl}_{\text{Salzs. Codein.}} = 2HO + C^{2}H^{3},Cl + \underbrace{C^{34}H^{17}NO^{4}}_{\text{Apomorphin.}}$$

(vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplb. VII, S. 177 u. ff.).

---

Von den anderweitigen krystallisirbaren eigenthümlichen Bestandtheilen des Opiums sind in pharmaceutischer Beziehung noch von einigem Interesse das Narcotin und die Meconsäure.

Das Narcotin, auch Opian und Derosne'sches Salz genannt, ist die im Narcotin. Opium nächst dem Morphin in reichlichster Menge enthaltene krystallisirbare stickstoffhaltige Substanz und bleibt beim Ausziehen des Opiums mit kaltem Wasser in dem ungelösten Antheile desselben grösstentheils zurück, fehlt demnach im wässerigen Opiumextracte fast gänzlich. Behufs der Gewinnung des Narcotins wird dieser Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der saure Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet, endlich mit Weingeist in der Siedhitze behandelt. Aus dem siedendheiss filtrirten Auszuge krystallisirt während des Erkaltens das Narcotin heraus. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen wird es gereinigt; es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Krystalle (gerade rhombische Säulen), schmilzt beim Erhitzen und wird dann zersetzt. Es ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, wird durch conc. Schwefelsäure und offic. Salpetersäure kaum gefärbt. Durch conc. Schwefelsäure jedoch, welche Spuren von Salpetersäure enthält, oder welcher solche zugesetzt worden ist, wird es mit intensiv blutrother Farbe gelöst. Ein Zusatz von chromsaurem Kali zu der Schwefelsäuremischung bringt diese oder eine andere ähnliche Erscheinung nicht hervor. Verdünnte Säuren lösen es ohne Zersetzung auf, ohne jedoch davon neutralisirt zu werden; die Auflösung schmeckt bitter und wird auch bei stark vorwaltender Säure durch Gerbsäure und zweifach-kohlensaure Alkalien gefällt. Speciell erkennt man übrigens das Narcotin noch daran, dass eine mit stark verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, bei vorsichtigem Verdampfen bis zur Trockne einen Rückstand hinterlässt, welche bei weiterem allmäligen Erhitzen citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün wird und sich auch mit letzterer Farbe in Wasser löst. Ein Tropfen der Lösung ist hinreichend, um auf Platinblech diese Erscheinungen hervorzubringen, welche in ihrer Gesammtheit keinem der Pflanzenalkalien zukommen.

Eine Auflösung von Narcotin in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, worin auf 1 At. Platin nach Abzug des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure 413 organische Substanz enthalten sind, worin Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff

Zusammensetzung und Umwandlungen des Narcotins.

und Sauerstoff in der empirischen Formel $C^{44}H^{23}NO^{14}$ entsprechenden Verhältnissen enthalten sind. Unter Einwirkung oxydirender Agentien (Salpetersäure, Braunstein oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, Platinchlorid) erleidet das Narcotin verschiedene Spaltungen und Umwandlungen. Zunächst entstehen unter Aufnahme von 2O und Ausscheidung von Wasser ein sticktofffreier neutraler Körper (Opianyl = $C^{20}H^{10}O^{8}$) und eine starke Base (Cotarnin = $C^{24}H^{13}NO^{6}$). Das Opianyl geht dann weiter in Opiansäure ($C^{20}H^{10}O^{10}$) und endlich in Hemipinsäure ($C^{20}H^{10}O^{12}$) über. — Behandelt man Narcotin mit einer zur vollständigen Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid, so entsteht eine andere Base, die sich in Verbindung mit Platinchlorid abscheidet. Man hat diese Base Narcogenin genannt, da sie durch Ammoniak in Narcotin und Cotarnin zerlegt wird. — Das Opianyl findet sich auch frei im Opium selbst vor und wurde früher Meconin genannt. — Ueber weitere Umsetzungsproducte des Narcotins vgl. Ann. d. Ch. u. Pharmac. Supplb. V. S. 232 u. ff.

---

Meconsäure

Die Meconsäure, womit im Opium das Morphin und Codein wenigstens zum Theil verbunden sind, hat ihren Namen von *Meconium*, einer ehemals üblichen Bezeichnung des Opiums, erhalten. Zur Gewinnung dieser Säure kann man die alkalische Flüssigkeit benutzen, woraus durch Ausschütteln mit Aether das Codein, und durch kohlensaures Ammon der letzte Rest an Morphin abgeschieden worden ist (vgl. S. 412). Diese Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert, darauf mit Bleiessig ausgefällt. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit Wasser aus, vertheilt ihn dann in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, welches man unter öfterem Umrühren so lange in die Mischung einleitet, bis diese nach starkem Schütteln nach Schwefelwasserstoff riecht. Man trennt die Flüssigkeit vom Schwefelblei, sättigt nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kalilauge und dampft zur Krystallisation ab. Das also erhaltene meconsaure Kali wird durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt, dann zerrieben, in 3 Th. Wasser von 80° Temperatur, wozu man vorher etwas mehr Salzsäure zugesetzt, als zur Neutralisation des erhaltenen Kalis erforderlich ist, aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die Säure schiesst in farblosen, schuppenförmigen Krystallen an, deren Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}HO^{11} + 9HO$ entspricht; 6 Aeq. oder 21 % von diesem Wasser entweichen in der Wärme, wobei die Krystalle matt und undurchsichtig werden, die übrigen 3 Aeq. können ganz oder theilweise durch fixe Basen ersetzt werden,

und deren Umwandelungen.

wodurch man 1-, 2- und 3basische Salze erhält. Die Meconsäure ist in heissem Wasser viel mehr löslich wie in kaltem. Wird die Auflösung längere Zeit für sich oder besser mit einem Zusatze von Salzsäure gekocht, oder wird die getrocknete Meconsäure bis zu 200° erhitzt, so entweichen 2 Aeq. Kohlensäure, die Elemente von 1 Aeq. Wasser werden assimilirt, und es entsteht eine neue Säure, deren Zusammensetzung nun den Verhältnissen $C^{12}H^{2}O^{8} + 2HO$ entspricht, welches Wasser in den Salzen sich ganz oder zur Hälfte durch entsprechende Aequivalente fixer Basis ersetzen lässt. Man hat diese Säure Comensäure oder auch Metameconsäure genannt. Wird die Erhitzung der Meconsäure oder der Comensäure bis 300° gesteigert, so verwandelt sich diese letztere wieder unter abermaliger Entwickelung von Kohlensäure und Assimilation von Wasserelementen in eine dritte Säure, Pyromeconsäure oder auch Brenzmeconsäure = $C^{10}H^{3}O^{5},HO$. Alle drei Säuren sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Eisenoxydlösung blutroth zu färben; die Färbung wird durch ein Uebermaass von Salzsäure (Unterschied von der durch Rhodankalium verursachten Röthung) und durch Chlorkalklösung (Unterschied von der durch essigsaure Salze verursachten Röthung) aufgehoben.

## 2. Alkaloide der Strychnosarten.

§ 187. Das Holz (das sogenannte Schlangenholz), die Rinde (die sogenannte falsche Angustura) und die Früchte (die sogenannten Krähenaugen) von *Strychnos Nux vomica* und ebenso von *Strychnos St. Ignatii* (die soge-

nannten Ignazbohnen) enthalten zwei organische Basen, welche durch ihre grosse Giftigkeit, insbesondere durch ihre spec. Wirkung auf das Rückenmark, ausgezeichnet sind und die Namen Strychnin und Brucin erhalten haben. Das Strychnin, das bei weitem giftigste von beiden, ist auch in dem giftigen Präparate gefunden worden, welche die Eingeborenen auf Borneo und anderen ostindischen Inseln zur Vergiftung ihrer Pfeile verwenden und unter dem Namen Upas-Tieuté und Worara bekannt ist. Behufs der Gewinnung von Strychnin werden gewöhnlich die Krähenaugen verwendet. Strychnin und Brucin.

Diese werden zunächst schwach geröstet, um sie pulverisirbar zu machen, dann zerstossen und mit Weingeist von 60 %, zu welchem man etwas Salzsäure zugesetzt, ausgekocht. Die Abkochung wird durchgeseiht und mit dem Rückstande die Operation noch einmal wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden der Destillation unterworfen, um den verwandten Weingeist wiederzugewinnen. Den wässerigen Rückstand stellt man durch mehrere Tage bei Seite, giesst dann die Flüssigkeit klar ab und filtrirt den Rest. Man versetzt darauf mit einer gesättigten wässerigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt abermals absetzen, giesst und filtrirt klar ab und fügt halbsoviel Aetzkaliflüssigkeit zu, als man von der Lösung des Bicarbonats angewandt hatte. Man lässt das Ganze 48 Stunden und darüber ruhig stehen, sammelt nach dieser Zeit den entstandenen Niederschlag in einem Seihetuche, trocknet ihn bei gelinder Wärme, zerreibt zu feinem Pulver, übergiesst letzteres in einem verschliessbaren Glase mit der vierfachen Menge vollkommen entwässerten Weingeistes und lässt das Ganze unter häufigem Schütteln mehrere Stunden in gegenseitiger Berührung. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Ungelösten und wiederholt mit letzterem die Operation noch einmal. Man sammelt endlich den Rückstand in demselben Seihetuche von Neuem, lässt ihn trocknen und kocht ihn wiederholt mit Wasser aus, bis etwas von dem erkalteten Filtrate beim Zusatze von concentrirtester Schwefelsäure farblos bleibt. Das Ungelöste ist Strychnin. Durch Auflösen in heissem Weingeist von 80—85 % und Krystallisirengelassen wird es gereinigt. Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlages enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in reiner Gestalt abzusondern, werden diese Auszüge mit einander vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit abdestillirt und verdampft, bis das Ganze ungefähr dem 100fachen des darin enthaltenen Brucins entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur schwach alkalischen Reaction mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit caustischem Ammoniak in Ueberschuss vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Brucin in glänzend weissen, zarten Nadeln aus, welche man in einem Filter sammelt mit kaltem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. — 1 Pfund Brechnüsse liefert im Durchschnitt 2—2½ Grm Strychnin und halb soviel Brucin. Diese Alkaloide sollen darin an eine besondere Säure, Igasursäure, welche jedoch noch sehr unvollkommen untersucht ist, gebunden sein. Deren Gewinnung.

## a. Strychnin.

(*Strychnium.*)

Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende, irreguläre Oktaëder oder vierseitige Prismen oder endlich ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Längere Zeit in der Temperatur des kochenden Wassers und etwas darüber erwärmt, verliert es nichts an Gewicht. Auf Platinblech erhitzt, stösst es anfangs weisse Dämpfe aus, schmilzt dann zu einer bräunlichen Flüssigkeit und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Es ist in Wasser, Eigenschaften des Strychnins.

waserfreiem Weingeist und Aether nur in höchst unbedeutender Menge löslich, sehr reichlich dagegen in wasserhaltigem Weingeist, Chloroform und verdünnten Säuren. Die Lösungen schmecken im höchsten Grade bitter und wirken giftig. Mit officineller Salpetersäure übergossen, wird es ohne Färbung (Unterschied von Brucin und Morphin), ebenso von concentrirter Schwefelsäure (Unterschied von Veratrin) aufgelöst. Wird zu letzterer Lösung auf einem Uhrglase mittelst eines Glasstabes ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali zugefügt und das Ganze mit dem Glasstabe umgerührt, so entsteht sogleich eine blaue Färbung, welche bald violett, endlich grünlich und gelblich wird.*) Anstatt des chromsauren Kali's kann auch rothes Blutlaugensalz genommen werden — es entsteht ebenfalls eine intensiv violette Färbung, die weniger rasch vorübergehend ist. — Concentrirte Schwefelsäure, welche 1 % Salpetersäure enthält, löst das Strychnin beim Zusammenreiben ohne Färbung auf (weiterer Unterschied von Brucin und Morphin); auf Zusatz einer Spur braunen Bleihyperoxyds aber tritt zuerst eine prächtige blaue, rasch ins Violette, dann ins Rothe, endlich ins Zeisiggrüne übergehende Färbung ein.

---

Verhalten des Strychnins gegen Reagentien.

Verdünnt man in einem Probircylinder etwas verdünnte Schwefelsäure mit noch mehr Wasser, erwärmt und fügt soviel zerriebenes Strychnin zu, als aufgelöst wird, so bietet die gewonnene Lösung nachstehende, die Strychninsalzlösung als solche charakterisirende Eigenthümlichkeiten dar:

wird ein wenig davon auf einem Uhrglase behutsam mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, so tritt keine Färbung ein; wird hierauf mittelst eines Glasstabes eine sehr geringe Menge aufgelösten chromsauren Kalis hinzugebracht und das Ganze durch Umschwenken vermischt, so färbt sich die Mischung blau, dann violett und roth;

wird zu etwas von der Lösung von einer verdünnten Kalilösung zugefügt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch weiteren Zusatz von der Kalilösung nicht verschwindet;

Aetzammoniak verhält sich ebenso;

schüttelt man die trübe Mischung mit Aether, so wird auch hierdurch der Niederschlag nicht gelöst, wohl aber durch Chloroform;

wird zu etwas von der Lösung ein wenig verdünnte Schwefelsäure und darauf aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali zugesetzt, so entsteht keine Trübung, wohl aber beim Erwärmen oder beim Zusatz von Ammoniak;

die schwefelsaure Strychninlösung wird auch bei grober Verdünnung durch aufgelöstes chromsaures Kali krystallinich gefällt;

Iodsäurelösung, Eisenchloridlösung, officinelle Salpetersäure zeigen nicht die beim Morphin beschriebenen Reactionen.

---

Aequivalent des Strychnins.

In der Auflösung von Strychnin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure veranlasst Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag von Strychnin-Platinchlorid, welches getrocknet und verbrannt 18,2 % Platin hinterlässt. Dies giebt auf 1 At. Platin nach Abzug des Werths von 2 Molecülen Chlor und 1 At. Chlorwasserstoff für die organische Base die Zahl 334, worin, wie die Elementaranalyse ergiebt, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in den der empirischen Formel

*) Anilin und Anilinsalze zeigen gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali ein ähnliches Verhalten. Die Färbung ist nur weniger violett als blau, tritt auch etwas später ein als bei Strychnin. Anilinsalze schmecken nicht bitter.

$C^{42}H^{22}N^2O^4$ entsprechenden Verhältnissen enthalten sind. Dem Strychnin kann nur 1 Aequivalent Aetherradical einverleibt werden, es ist somit eine Triaminbase und deren rationelle Formel = $N(C^{42}H^{22}NO^4)'''$ = NStr''' oder $\overset{+}{\mathrm{Str}}$ = 334. Das krystallisirte Strychnin giebt in der Wärme kein Wasser ab, und ist somit jedenfalls nur Strychnylamin, welches beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Sauerstoffsäure unter Theilnahme von 1 Molecül Wasser in ein Strychnyl-Ammoniumoxydsalz übergeht. Die nähere Zusammensetzung des mit dem Namen Strychnyl bezeichneten dreiwerthigen Substituens ist unbekannt, doch können in demselben 1 und mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor und Brom substituirt werden.

---

Von Strychninsalzen ist fast ausschliesslich das salpetersaure Salz in arzneilicher Anwendung, doch haben einige Pharmakopöen auch das salzsaure, schwefelsaure und essigsaure Salz aufgenommen. *Strychnin-Salze.*

Salpetersaures Strychnin, *Strychnium nitricum*, = $\overset{+}{\mathrm{Str}}HONO^5$ = 397. *Salpetersaures Strychnin.* Man zerreibt in einer Porcellanschaale 1 Theil reines Strychnin zu Pulver, fügt dazu 20—25 Theile heisses reines Wasser, erwärmt über der Weingeistlampe bis nahe zum Sieden und setzt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe oder kleinen Porcellanspatel Salpetersäure, welche mit der doppelten Menge Wassers verdünnt ist, allmälig zu, bis alles Strychnin gelöst ist. Auf 3½ Theile Strychnin wird man 2 Theile officinelle Salpetersäure bedürfen. Man lässt dann erkalten, giesst nach 24 Stunden die Flüssigkeit von den Krystallen ab und lässt erstere an einem mässig warmen Orte vollends verdunsten und krystallisiren. — Das salpetersaure Strychnin bildet zarte, farb- und geruchlose, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, ist in heissem Wasser und Weingeist sehr löslich, viel weniger in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in Aether. — Man erkennt das salpetersaure Strychnin als solches folgendermaassen:

man übergiesst auf einem Uhrglase etwas von dem fein zerriebenen Präparate mit dreifach gewässerter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist), rührt um, fügt dann einen Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis hinzu und schwenkt das Glas behutsam um — es zeigt sich alsbald eine prachtvolle Farbenwandelung in blau, violett und roth;

man vermischt eine andere kleine Probe in einem Kelchglase mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol und lässt dann reine concentrirte Schwefelsäure behutsam an den Wandungen des etwas geneigt gehaltenen Glases herabfliessen — es kommt nun an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeiten die Salpetersäurereaction zum Vorschein.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin, *Strychnium muriaticum s. chlorhydricum*, = $\overset{+}{\mathrm{Str}}$, HCl + 3HO = 397,5. *Chlorwasserstoffsaures Strychnin.* Es wird bereitet durch Auflösen von Strychnin in erwärmter verdünnter Salzsäure und Verdunstenlassen der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Es bildet zarte, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und als chlorwasserstoffsaures Strychnin leicht an dem die Strychnin- und die Salzsäuresalze charakterisirenden Verhalten erkannt werden können.

Schwefelsaures Strychnin, *Strychnium sulfuricum*, = $\overset{+}{\mathrm{Str}}$, $HOSO^3$ + 7HO = 446. *Schwefelsaures Strychnin.* Zwei Theile salpetersaures Strychnin werden in der sechsfachen Menge heissen Wassers gelöst, zu der heissen Lösung 1 Theil krystallisirtes schwefelsaures Natron zugefügt und die Mischung erkalten gelassen. Man sammelt das auskrystallisirte Salz in einem Filter, süsst es mit etwas kaltem Wasser aus und trocknet es. Aus der vereinigten Mutterlauge kann das darin noch enthaltene Strychnin mittelst etwas Alkalis ausgefällt werden. — Das schwefelsaure Strychnin ist in Wasser und Weingeist wenig löslich und kann als solches leicht an den die Strychninsalze und Schwefelsäuresalze im Allgemeinen charakterisirden Reactionen erkannt werden. — Auf Platinblech erhitzt, muss es ohne allen Rückstand verbrennen und darf mit verdünnter Kalilauge erwärmt kein Ammoniak entwickeln.

Essigsaures Strychnin.

Essigsaures Strychnin, *Strychnium aceticum*, $= \overset{+}{\text{Str}}, \text{HO}\overline{\text{Ac}} = 394$. Reines Strychnin wird in einem Porcellanschälchen zerrieben, darauf mit dem fünften Theile seines Gewichts concentrirtester Essigsäure, welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt worden, auf das Innigste gemischt, die Mischung wird in gelinder Wärme eingetrocknet und der Rückstand darauf fein zerrieben. Es ist ein weisses Pulver, in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen an der Luft vollkommen verbrennlich und im Uebrigen die Reactionen der Strychninsalze darbietend.

---

## b. Brucin.

Brucin.

Das in den Krähenaugen neben Strychnin enthaltene Brucin wird selten als Arzneimittel angewandt. Es wurde zuerst in der sogenannten falschen Angusturarinde, welche man von *Brucea ferruginea* ableitete, aufgefunden, daher auch der Name. Es ist auch Caniramin genannt worden, wegen seiner vermeintlichen Wirksamkeit gegen die Hundswuth. Es ist wie Strychnin eine Triaminbase, deren Zusammensetzung im wasserleeren Zustande zunächst durch die rationelle Formel $N(C^{46}H^{26}NO^{8})'''$ oder $NBr'''$ oder $\overset{+}{Br} = 394$ ausgedrückt werden kann. Die aus der wässerigen Lösung erhaltenen nadelförmigen Krystalle enthalten 8 Molecüle Krystallwasser oder $15\frac{1}{2}$ %. Es ist farb- und geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, weniger giftig als Strychnin, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt ohne Rückstand. Es ist in 320 Theilen Wasser, viel reichlicher in Weingeist und Chloroform, verdünnter Säure, nur sehr wenig in Aether löslich. Wird zu der Lösung des Brucins in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure concentrirte Schwefelsäure allmälig zugefügt, so entsteht, wofern diese geringe Spuren von Salpetersäure enthält, eine rosenrothe, schnell in braunroth und endlich in gelbroth übergehende Färbung. Bei vollständig salpetersäurefreier Schwefelsäure tritt solche Färbung nicht ein. Wird zu der farblos gebliebenen oder in Folge anwesender Spuren von Salpetersäure schwach rosenfarbig gewordenen Schwefelsäuremischung ein Tröpfchen aufgelösten chromsauren Kalis gegeben, so tritt sofort eine tiefroth-gelbe Färbung ein. Eine vorgängige Bläuung, wie bei Strychnin, wird aber nicht wahrgenommen. — Officinelle reine Salpetersäure der Brucinlösung in Uebermaass zugegeben veranlasst eine rosenrothe bis gelbliche Färbung, entweder unmittelbar oder beim Einsenken des Cylinders in heisses Wasser. Wird hierauf zu der schliesslich gelb gewordenen salpetersauren Mischung von einer Lösung von Zinnchlorür oder unterschwefeligsaurem Natron zugefügt, so geht die gelbe Farbe in tiefviolett über. — Aehnliche Reactionen bietet das Brucin dar, wenn es in Pulverform im trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure und mit officineller Salpetersäure übergossen wird, und kann hierdurch leicht vom Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch vom Morphin unterschieden werden, welches letztere durch Salpetersäure zwar auch tiefhyancinthroth gefärbt wird, aber die weitere Reaction mit Zinnchlorürlösung oder unterschwefeligsaurem Natron nicht zeigt.

Brucinsalze.

Verdünnte Säuren werden durch Brucin neutralisirt. Die Brucinsalze sind in Wasser leicht löslich, meistens krystallisirbar. Die Lösung wird durch Kali und Ammoniak gefällt; der anfangs harzige, später krystallinisch werdende Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Kali nicht löslich, wohl aber in Ammoniak, wenn dieses sogleich im Uebermaass zugesetzt wird. Nach ganz kurzer Zeit krystallisirt jedoch aus dieser letzteren Lösung wasserhaltiges Brucin in kleinen concentrisch gruppirten Nadeln heraus, welche sich nun nicht mehr in Ammoniak lösen. Zweifach-kohlensaures Kali fällt Brucinsalze bei vorhandener freier Säure nicht.

Unter der Einwirkung oxydirender Agentien erleidet das Brucin verschiedene merkwürdige Umwandelungen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd liefert es Methylalkohol. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt,

zerfällt es, unter Entwickelung von Stickoxyd, in Wasser, Oxalsäure, salpeterigsaures Methyloxyd und eine nitrirte organische Base, welche Kakothelin genannt worden.

### 3. Alkaloide aus den Chinarinden.

§ 188. Die Rinde der Chinabäume, Cinchoneen, gehört zu den geschätztesten und bewährtesten Arzneimitteln. Die wesentlichen Träger der arzneilichen Wirksamkeit der Chinarinden sind die darin enthaltenen, mit den Namen Cinchonin und Chinin bezeichneten organischen Basen, gewöhnlich auch Chinaalkaloide genannt. Sie sind in den Rinden mehrentheils mit einer eigenthümlichen Gerbsäure (Chinagerbsäure) verbunden enthalten. Das Chinin ist in arzneilicher Beziehung bei weitem das wichtigste, und zwar tritt es, nach Weddel's Untersuchungen, allein in den Zellen der lebenden Rindenschicht (Derma) der ächten Cinchoneen auf, nämlich in denjenigen Zellen, die in der Faserschicht des Dermas liegen; in der reinen Zellenschicht findet sich vorherrschend Cinchonin. Je stärker daher auf dem Bruche der Rinde die Faserschicht, um so reicher ist die Rinde an Chinin. (Ueber die Chinacultur in Ostindien und in Betreff des Gehalts der gewonnenen verschiedenen Sorten von Chinarinden an Alkaloiden vgl. Wiggers' Jahresb. S. 1873. S. 60 u. ff.) Die China-alkaloide im Allgemeinen

Behufs der Abscheidung dieser beiden Alkaloide wird die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgepresst, getrocknet, gepulvert und mit Weingeist siedendheiss ausgezogen. Von den filtrirten Auszügen wird der Weingeist zur Hälfte und darüber abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten das Cinchonin heraus, das Chinin bleibt gelöst, und wird nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und vollständigem Abdestilliren des Weingeistes beim Erkalten in der Form von wenig löslichem neutralen schwefelsauren Salz gewonnen. Die Mutterlauge giebt durch Fällung mit Ammoniak das sogenannte Chinoidin. und deren Gewinnung.

Durch concentrirte Mineralsäuren erleiden die Chinaalkaloide in der Kälte keine Färbung (Unterschied von Morphin, Brucin, Veratrin, Narkotin, Salicin), ebenso auch nicht durch die gemeinsame Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure (Unterschied von Brucin) und chromsaurem Kali (Unterschied von Strychnin). Nicht allzu verdünnte Lösungen in überschüssiger Säure werden durch zweifach-kohlensaures Alkali sogleich gefällt (weiterer Unterschied von den Opium- und Strychnosalkaloiden), ebenso durch Aetzkali-, Gerbsäure-, Iod-, Kalium-Quecksilberiodid- und Platinchloridlösung. — Die Chinaalkaloide sind, wie aus ihrem Verhalten zu Iodätheren hervorgeht, Triaminbasen, d. h. Ammoniak, dessen 3 Atome Wasserstoff durch ein dreiwerthiges organisches Molecül substituirt ist, dessen Elementarbestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in abweichenden Verhältnissen sind, dessen nähere chemische Constitution zur Zeit aber noch ganz unbekannt ist. — Die Platindoppelsalze, welche durch Fällung der salzsauren Lösung der Chinabasen mit Platinchlorid gewonnen werden, sind wesentlich von anderen ähnlichen Verbindungen darin unterschieden, dass in ihnen auf 1 Molecül von der organischen Base 2 Molecüle Chlorwasserstoff und 2 Molecüle Platinchlorid enthalten sind.

Quantitative Prüfung der Chinarinden.

Der Gehalt der im Handel vorkommenden Chinarinden an Alkaloiden ist sehr wechselnd und aus der äusserlich wahrnehmbaren Beschaffenheit der Rinde nicht wohl zu beurtheilen. Da nun aber der arzneiliche Werth der Chinarinde in geradem Verhältnisse zu diesem Gehalt an Alkaloiden steht, was keineswegs immer mit dem Handelspreis der Fall ist, so ist eine nach dieser Richtung hin gehende Vorprüfung einer käuflichen Chinarinde vor deren Einkauf jedenfalls sehr zu empfehlen. Zur Ausführung solcher Prüfung werden 25—30 Gramme von der vorher gepulverten Rinde mit der zehnfachen Menge Wasser, zu welchem 1 % reine Schwefelsäure zugesetzt worden, auf eine zweckmässige Weise ausgezogen. Solcher Auszug wird am besten durch Verdrängung ausgeführt unter Anwendung einer etwa ¾ Zoll weiten, an beiden Enden offenen Glasröhre, welche an einem Ende etwas ausgezogen, so dass die Oeffnung mittels etwas Baumwolle bequem lose verschlossen werden kann. In diese Röhre wird das betreffende Rindenpulver, nachdem es vorher mit etwas grobem Glaspulver gemischt worden, gefüllt, dann mit einer Schicht desselben groben Glaspulvers bedeckt und nun das säurehaltige Wasser allmälig aufgegossen. Das Abfliessende wird gesammelt, so lange es noch einen bitteren Geschmack zeigt. Die sauren Auszüge werden mit $^1/_5$ soviel, als von dem Chinapulver in Arbeit genommen, gebrannter Magnesia vermischt und das Ganze in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunsten gelassen. Der trockene Rückstand wird fein zerrieben und das Pulver zu wiederholten Malen mit höcht rectificirtem Weingeist heiss ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird in einem tarirten Becherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und hierauf die Gewichtszunahme des Gefässes bestimmt. Das Mehrgewicht entspricht sehr nahe dem Gehalte des in Arbeit genommenen Rindenpulvers an Chinabasen. Durch Behandlung mit Aether kann das Chinin für sich ausgezogen und abgesondert werden.

## a. Cinchonin.

Cinchonin.

Das Cinchonin, *Cinchonium*, findet sich vorherrschend, jedoch immer in Begleitung von Chinin, in der sogenannten braunen Chinarinde (*Cortex Chinae fuscus*), welche aus der Provinz Huanuko (daher auch die Bezeichnung Huanuko-China) über Lima nach Europa verschifft wird. Der Gehalt der Rinde daran wechselt übrigens zwischen $^1/_3$ und 3 %. Das Cinchonin bildet farblose nadelförmige Krystalle, oder auch grössere geschobene vierseitige Säulen, oder endlich ein lockeres weisses Pulver, wenn es durch Fällung von Salzlösungen mittelst Alkalis gewonnen worden. Es ist wasserfrei, schmilzt in der Wärme und giebt dabei weisse Dämpfe, die sich an kalten Körpern in Flocken oder glänzenden Nadeln anlegen und unverändertes Cinchonin sind. Es ist dieses Verhalten für das Cinchonin sehr charakteristisch, doch kommt es auch dem Strychnin in etwas schwächerem Maasse zu. Es ist in Wasser, alkalischen Flüssigkeiten, Aether und Chloroform nur sehr wenig löslich, löslich in heissem Weingeist, besonders wasserfreiem, wird durch concentrirte Mineralsäuren in der Kälte nicht gefärbt, und auch die Auflösung in Chlorwasser erleidet beim Zusatze von Salmiakgeist keine Färbung. Die elementare Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $C^{40}H^{24}N^2O^2$, auch zunächst durch die rationelle Formel $N(C^{40}H^{24}NO^2)'''$ oder $NCi'''$ oder $\overset{+}{Ci} = 308$ ausdrückbar.

Cinchoninsalze.

Verdünnte Säuren lösen das Cinchonin in reichlicher Menge auf und werden dadurch neutralisirt, doch geht es mit manchen Säuren auch saure Verbindungen ein. Die Cinchoninsalze sind krystallirbar, im Allgemeinen in Wasser löslicher als die entsprechenden Chininsalze. Sie sind auch in Weingeist löslich, aber nicht in Aether. Die wässerigen Lösungen sind farb- und geruchlos, schmecken

sehr bitter, werden durch reine, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien und durch Gerbsäure weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch (vgl. o.) gefällt, durch Chlor und nachherigen Zusatz von Ammoniak nicht gefärbt, es entsteht hierbei nur ein gelblichweisser Niederschlag. Als Arzneimittel werden fast ausschliesslich das schwefelsaure und das salzsaure Salz benutzt.

Schwefelsaures Cinchonin.

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchonium sulfuricum*, = $\overset{+}{\mathrm{Ci}}, \mathrm{HOSO^3} + 2\mathrm{HO}$ = 375. Man fügt zu 50 Theilen alkoholisirtem Weingeist 1 Theil rectificirte concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, und darauf 8 Theile fein zerriebenes Cinchonin. Man erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Lösung noch siedend heiss. Das überschüssige Cinchonin bleibt im Filter zurück. Das fast erkaltete Filtrat wird nun mit dem doppelten Volum Aether vermischt, wodurch das neutrale schwefelsaure Cinchonin in Gestalt von rein weissen, kleinen, nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. Durch eine fractionirte Destillation können der Aether und der Weingeist wieder gewonnen werden. — Kocht man Cinchonin im Ueberschuss mit stark verdünnter Schwefelsäure, concentrirt die heiss filtrirte Lösung durch Verdunsten und lässt erkalten, so werden grössere, aber gewöhnlich etwas gefärbte Krystalle erhalten.

Das schwefelsaure Cinchonin bildet kurze, durchsichtige, glasglänzende, harte, prismatische Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, ist in 54 Theilen kaltem, viel weniger heissem Wasser löslich; es wird von $6\frac{1}{2}$ Theilen höchst rectificirtem Weingeiste, nicht von Aether aufgenommen, und zeigt im Uebrigen alle die Cinchonin- und Schwefelsäuresalze charakterisirenden Reactionen.

Salzsaures Cinchonin.

Salzsaures Cinchonin, *Cinchonium muriaticum s. chlorhydricum*, = $\overset{+}{\mathrm{Ci}}, \mathrm{HCl} + 4\mathrm{Aq.}$ = 380,5. Zwei Theile fein zerriebenes reines Cinchonin werden in einer Porcellanschaale mit 8 Theilen Wasser, dem 1 Theil officinelle Chlorwasserstoffsäure zugefügt worden, übergossen und das Ganze unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filter mit etwas heissem Wasser ausgesüsst und das Filtrat an einem mässig warmen Orte verdunsten gelassen. — Das salzsaure Cinchonin bildet glänzende, durchsichtige, geschobene, vierseitig-säulenförmige oder auch nadelförmige Krystalle, welche in Wasser und Weingeist reichlich, in Aether nur wenig löslich sind und im Uebrigen gegen Reagentien wie die Cinchoninsalze und Salzsäuresalze im Allgemeinen sich verhalten.

## b. Chinin.

Chinin.

Das Chinin (*Chinium*) ist in den gelben Chinarinden, besonders der sogenannten Königschina (nach Wedell von *Cinchona Calisaya* abstammend) vorherrschend (bis 3 %). Es krystallisirt schwieriger als Cinchonin, daher es nach dem Auskrystallisiren des letzteren in der weingeistigen Mutterlauge zurückbleibt und erst durch Verwandelung in leicht krystallisirbares schwefelsaures Salz von den es begleitenden fremden Substanzen befreit werden kann. Um aus dem schwefelsauren Salze reines Chinin zu gewinnen, zerrührt man in einer Porcellanschaale von passender Grösse 4 Gewichtstheile des officinellen Salzes mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei, fügt dann 1 Theil mit der vierfachen Menge Wassers verdünnten officinellen Salmiakgeist von 0,960 specifischem Gewicht hinzu, lässt eine Zeitlang in gegenseitiger Berührung, schüttet dann das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt die Flüssigkeit abfliessen, übergiesst den Rückstand von Neuem mit destillirtem Wasser und wiederholt diess noch 2—3 mal. Der Rückstand im Seihetuche wird endlich stark ausgepresst, zuletzt bei gelinder Wärme getrocknet und dann fein zerrieben. Das also gewonnene säurefreie Chinin stellt ein weisses, mehrentheils unkrystallinisches Pulver dar, welches in der Wärme leicht harz-

artig zusammenbäckt, bei 120⁰ zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit schmilzt und dabei gegen 14 % (Wasser) an Gewicht verliert. In kaltem Wasser ist das Chininhydrat sehr wenig (1 : 1428, Sestini), nahehin doppelt soviel in heissem Wasser löslich, Weingeist und Chloroform lösen es in reichlichster Menge (wohl die Hälfte des eigenen Gewichts) auf. Von Aether bedarf es in der Kälte und wenn krystallinisch etwa 60 Theile zur Lösung, viel weniger wenn amorph. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmeken sehr bitter. Alkalische Flüssigkeiten, z. B. Kalkwasser, verdünnte Aetzkalilauge und Salmiakgeist, nehmen von Chinin nur wenig mehr als reines Wasser auf. Concentrirte Schwefelsäure und officinelle Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf, ebenso Chlorwasser; wird aber zu letzterer Lösung etwas Salmiakgeist zugefügt, so entsteht eine dunkelgrüne Färbung, aber kein Niederschlag, wofern das Chlorwasser in hinreichender Menge angewandt wird. Diese Erscheinung tritt bei den übrigen Chinaalkaloiden nicht ein, ist somit für das Chinin charakteristisch.

Die Zusammensetzung des Chinins weicht nur im Sauerstoffgehalte von der des Cinchonins ab. Die die Zusammensetzung des wasserleeren Chinins ausdrückende empirische Formel ist $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, die rationelle zunächst $N(C^{40}H^{24}NO^{4})'''$ oder $NCh'''$ oder $\overset{+}{Ch} = 324$. Das unter 100⁰ getrocknete Präparat ist $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Ch}'''\,O.HO + 4HO$ oder $\overset{+}{Ch}\,6HO = 378$. Bei 120⁰ getrocknet ist es $\overset{+}{Ch}\,2HO$ oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Ch}'''O.HO$ d. h. Chinylammoniumoxydhydrat, welches letzte Glied in dem krystallwasserleeren Sauerstoffsalze durch 1 Molecül Säure ersetzt ist.

---

Chininsalze. Verdünnte Säuren werden vom Chinin vollständig neutralisirt, doch liefert es auch saure Salze. Die Chininsalze (*Sales chinici*) sind meistens krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, manche auch in Aether löslich. Die Auflösungen, besonders die sauer reagirenden, schillern bläulich, schmecken sehr bitter, werden durch säurefreie, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien weiss, durch Gerbsäure und gelbes Blutlaugensalz weiss, durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt. Die durch Kalkwasser, verdünnte Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit in der verdünnten Auflösung eines Chininsalzes erzeugten Niederschläge werden nur durch einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels verschwinden gemacht. Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser und fügt dann Aetzammoniak hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Flüssigkeit, mit oder ohne Niederschlag, je nach der Menge des Salzes und des Chlorwassers. Concentrirte Schwefelsäure löst die trockenen Salze ohne alle Färbung auf, was ein leichtes Mittel an die Hand giebt, betrügerische Beimengungen von anderweitigen organischen Substanzen zu entdecken, welche durch concentrirte Schwefelsäure meistens verkohlt (Zucker) oder gefärbt (Salicin) werden. Beigemengte Cinchoninsalze erkennt man auf die Art, dass man etwa 1 Decigrm. des fraglichen Salzes in einem Probircylinder in etwas wenigem Wasser, dem man einen Tropfen Salzsäure zugesetzt, löst, darauf 3 Grm. oder etwas darüber Aether und ungefähr ⅓ soviel Salmiakgeist zufügt, tüchtig schüttelt und dann ruhig stehen lässt. War das Chininsalz frei von Cinchonin, so erscheinen beide Flüssigkeitsschichten klar und ungetrübt, gegentheils scheidet sich das Cinchonin an der Grenze zwischen Aether und Wasser ab.

Die Chininsalze (ebenso auch die Cinchoninsalze) üben keine reducirende Wirkung auf Iodsäure, ebenso auch nicht auf Eisenchlorid- und Eisenoxydlösung, was ein leichtes Mittel abgiebt, eine durch Unachtsamkeit veranlasste Beimengung von Morphinsalze schnell zu erkennen (vgl. S. 410): man giebt, behufs solchen Versuchs, in ein Kelchglas einen Tropfen Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydflüssigkeit, darauf einen Tropfen Salzsäure und etwas Wasser, ferner einen Tropfen Kaliumeisencyanidlösung (die Mischung muss ungebläuet bleiben, gegenfalls ist das eine oder das andere Reagens unbrauchbar) und rührt schliesslich

mit einem Glasstabe die Lösung des fraglichen Präparats ein — bei Anwesenheit von Morphin findet alsbald Bildung von Berlinerblau statt, gegenfalls bleibt die bräunlichgelbe Farbe der Mischung unverändert.

---

Von Chininsalzen werden in der Heilkunde besonders das schwefelsaure, das salzsaure und das baldriansaure, neuerdings auch das citronsaure und das gerbsaure Salz benutzt.

Schwefelsaures Chinin, *Chinium sulfuricum,* = $ChHOSO^3 + 7HO = 436$. Dieses Präparat wird unmittelbar aus der Königschina dargestellt und kommt als Fabrikproduct im Handel vor. — Behufs der Darstellung in pharmaceutischen Laboratorien (z. B. aus dem Rückstande von den Chinaauszügen) kann man folgendermaassen verfahren: Die gröblich zerstossene Rinde wird mit der 4fachen Menge Wasser, welchem man etwa $^1/_{60}$ von der in Arbeit genommenen Rinde roher concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, das Ganze wohl untereinandergemischt, durch 24 Stunden unter öfterem Umrühren digerirt, dann colirt, ausgepresst und mit dem Rückstande dieselbe Operation mit Anwendung der halben Menge Salzsäure noch einmal wiederholt. Sämmtliche auf diese Weise erhaltene Flüssigkeiten werden in einem kupfernen Kessel bis auf die Hälfte eingekocht, dann durch dichte Leinewand geseiht und zu der Colatur so lange dünne Kalkmilch zugefügt, bis diese Curcumapapier bräunt. Man sammelt den Niederschlag auf ein Seihetuch, presst, trocknet, pulvert und kocht endlich das Pulver 2mal mit Weingeist von 75% aus. Die geistigen Auszüge werden filtrirt, darauf der Weingeist aus dem Wasserbade bis auf $^2/_3$ abdestillirt und der Rückstand endlich erkalten gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden giesst man die chininhaltige Mutterlauge von dem auskrystallisirten Cinchonin ab, sammelt dieses in einem Filter und wäscht es mit rectificirtem Weingeist aus. Die chininhaltige Mutterlauge, zu welcher man den Aussüssweingeist zugefügt, wird mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kaum merklichen sauren Reaction versetzt, der Weingeist vollends abdestillirt und der Rückstand noch siedend heiss auf ein leinenes Seihetuch, worüber zuerst ein Bogen weisses Fliesspapier, dann eine Lage gereinigter Thierkohle und darüber abermals ein Bogen weisses Fliesspapier ausgebreitet ist, gegeben. Man lässt das Filtrat durch 24 Stunden in Ruhe stehen, sammelt die lockeren Krystalle auf ein leinenes Seihetuch, presst aus, trocknet und zerreibt dann zu Pulver. Die gesammten Seihetücher werden mit Wasser, zu welchem man ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, gut ausgesüsst, diese Aussüsswässer mit der Mutterlauge vereinigt und zu dem Ganzen endlich verdünnter Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, wodurch eine harzartig zusammenbackende Masse gefällt wird, welche unter dem Namen Chinoidin (S. 428) bekannt ist.

Schwefelsaures Chinin.

Das schwefelsaure Chinin bildet gewöhnlich sehr weisse, zarte, nadelförmige Krystalle oder ein glänzendes krystallinisches Pulver, welches in warmer trockener Luft verwittert, indem es allmälig gegen 12 % Wasser (6 Molec.) verliert. Es ist in 740 Theilen kaltem, 30 Theilen heissem Wasser, 60 Theilen Weingeist, auch in Glycerin, aber nur sehr wenig in Aether löslich. Wird zu dem in Wasser vertheilten schwefelsauren Chinin auf jedes Decigrm. ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, sogeht die Auflösung in viel weniger Wasser leichter und vollständig vor sich*). Die Auflösung ist auch bei grosser Verdünnung blau schillernd und bewirkt Coagulation des Salepdecocts.

Eigenschaften des schwefelsauren Chinins und

Man erkennt das schwefelsaure Chinin als solches zunächst an den oben beschriebenen, die Chininsalze im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen, und an dem Gefälltwerden der mittelst etwas Salzsäure oder Salpetersäure bewirkten Lösung in Wasser beim Zusatze von aufgelöstem Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt. Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Weingeist, Wasser, kohlensauren Baryt, concentrirte Schwefelsäure und Aether.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Probircylinder einige Decigrm. mit der zwanzigfachen Menge rectificirten Weingeistes und erwärmt — es muss sich vollständig lösen. Ein Rückstand könnte Gyps u. dgl. sein.

Nachweis der Reinheit.

b. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen einige Decigrm. mit der 40–50fachen Menge Wasser und erhitzt bis zum Sieden — es muss eine vollständige Lösung eintreten und auf der Oberfläche der Flüssigkeit dürfen keine Oeltropfen (Stearin- oder Margarinsäure) wahrnehmbar sein.

c. Kohlensaurer Baryt: man fügt zu der vorhergehenden Lösung ebenso viel kohlensauren Baryt, als man Chininsalz angewandt, und welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, digerirt unter zuweiligem Umschütteln eine Zeitlang, giesst dann in ein Schälchen oder Becherglas aus und lässt im Wasserbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat abermals eintrocknen — der Rückstand darf nur ganz unbedeutend sein. Gegenfalls ist das Chinin entweder mit Salicin, Zucker, Mannit u. dgl. verfälscht. Zur speciellen Erkennung übergiesst man etwas von dem Rückstande in einem Uhrglase mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure: Salicin färbt sich roth, Zucker färbt sich schwarz, Mannit löst sich ohne Färbung. Wird aber der Rest des Rückstandes mit Weingeist erwärmt, so löst sich Mannit und scheidet sich beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

d. Concentrirte Schwefelsäure: schwefelsaures Chinin wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder nicht gefärbt, daher man es auch unmittelbar mittelst dieses Reagens auf Salicin und Zucker prüfen kann. Auch bei nachherigem Zutröpfeln von Salpetersäure zu der schwefelsauren Mischung darf eine Färbung nicht eintreten (Abwesenheit von Morphin u. s. w.).

e. Aether: man übergiesst in einem Reagircylinder einige Decigrm. von dem schwefelsauren Chinin mit ungefähr dem 50fachen reinen Aethers, schüttelt wohl um, fügt dann etwa die doppelte Menge vom angewandten Chininsalz an Salmiakgeist hinzu und schüttelt abermals — es müssen bei ruhigem Stehen zwei klare Flüssigkeitsschichten sich bilden. Enthielt das Chininsalz Cinchonin, so bleibt dieses vom Aether ungelöst und bildet einen weissen Absatz zwischen der wässerigen und der ätherischen Flüssigkeit. (Vgl. ferner S. 427.)

Saures schwefelsaures Chinin.

*) Das hierbei entstehende sehr lösliche saure Salz ist auch in selbständiger Form von mehreren Pharmakopöen als offic. Präparat aufgenommen worden, so von Ph. Germ. 1872 unter dem Namen *Chinium bisulfuricum*. Behufs der Darstellung werden 40 Grm. in warmer Luft verwitterten neutralen Salzes in einem Setzkolben mit 100 Grm. höchstrectificirten Weingeistes übergossen, darauf eine Mischung aus 100 Grm. heissen Wassers und 31 Grm. offic. verdünnter reiner Schwefelsäure zugefügt, die Lösung durch Schütteln befördert und diese dann, wenn nöthig in ein weites Becherglas abfiltrirt, wobei schliesslich das Filter mit etwas heissem Wasser ausgesüsst wird. Das Glas wird mit Fliesspapier bedeckt, zunächst an einem lauwarmen Ort zum Abdunsten hingestellt, dann wenn die Abdunstung bis etwa auf die Hälfte und darüber stattgefunden, an einem kühlen Orte zum Krystallisiren bei Seite gesetzt. Der Krystallbrei wird in einen Trichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen, gegeben, die Mutterlauge abfliessen gelassen und die Krystalle schliesslich zwischen Papier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Deren Zusammensetzung entspricht der Formel $\overset{+}{\mathrm{Ch}}2\mathrm{HOSO}^3 + 14\mathrm{HO} = 548$, sie verwittern leicht in warmer Luft, daher sie auch in einem gut verschlossenen Glassgefässe aufbewahrt werden müssen; sie sind in Wasser und Weingeist reichlich löslich, nicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer, schillert bläulich, zeigt gegen Chlorwasser und Ammoniak die charakteristische Chininreaction. Die nähere Prüfung eines nicht selbst bereiteten Präparats kann in derselben Weise geschehen wie bei dem vorhergehenden. — Aus der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge, womit man das Ausspülwasser des Trichters und des Papiers vereinigt, wird das darin enthaltene Chinin mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron gefällt, somit gleichzeitig *Chinium purum* gewonnen.

Chlorwasserstoffsaures Chinin.

Chlorwasserstoffsaures Chinin, *Chinium chlorhydricum s. muriaticum*, $= \overset{+}{\mathrm{Ch}}\mathrm{HCl} + 4\mathrm{HO} = 396{,}5$. Man vertheilt 3 Theile bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in der 12fachen Menge bis 50° C. erwärmten Wassers, fügt darauf eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem Chlorbaryum in 2 Theilen heissen Wassers hinzu und digerirt das Ganze unter öfterem Umrühren oder Umschütteln bei einer Temperatur, welche

50° nicht übersteigt. Man filtrirt hierauf durch vorher genässtes Fliesspapier, süsst den im Filter zurückgebliebenen schwefelsauren Baryt mit warmem destillirten Wasser aus und lässt die vereinigten Filtrate in einer flachen Porcellanschaale in mässiger Wärme verdunsten, wobei das salzsaure Chinin nach und nach in kleinen perlmutterglänzenden, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Sobald nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden ist, stellt man die Schaale an einem kalten Orte durch 24 Stunden bei Seite, bringt hierauf das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, entfernt durch Auswinden alle Mutterlauge und lässt die krystallinische Masse auf dem auseinandergebreiteten Seihetuche an einem mässig warmen Orte vollends trocken werden. — Die Mutterlauge wird mit dem Aussüsswasser des Seihetuchs vereinigt und das Ganze mit Aetzammoniak ausgefällt.

Das salzsaure Chinin bildet weisse, feine, nadelförmige Krystalle oder ein krystallinisches Pulver, ist in 25 bis 30 Th. kaltem Wasser (je nach der Temperatur), noch reichlicher in Weingeist, auch in Aether und Chloroform (unter Ausscheidung des Wassers) löslich. Die wässerige Lösung zeigt gegen Reagentien das allgemeine Verhalten der Chinin- und Salzsäuresalze. Die Reinheit kann in ähnlicher Weise wie beim schwefelsauren Chinin ermittelt werden.

---

Baldriansaures Chinin. Baldriansaures Chinin, *Chininum valerianicum*, = $\dot{Ch}HO\overline{Va} + 3HO$ = 453. Drei Theile reines Chinin werden in der vierfachen Menge höchst rectificirten Weingeistes gelöst, dazu 1 Theil dreifach-gewässerte Baldriansäure zugefügt, die Mischung mit dem doppelten Volum Wasser vermischt und die Flüssigkeit hierauf in einer flachen Porcellanschaale mit Fliesspapier wohlbedeckt an einem mässig warmen Orte zur Verdunstung hingestellt. Das Salz schiesst in farblosen, perlmutterglänzenden klinorhombischen Tafeln, deren Zusammensetzung der obigen Constitutionsformel entspricht, welche somit 71½ Chinin enthalten.*) Es riecht schwach nach Baldrian, schmeckt bitter, ist in 110 Theilen kaltem Wasser, viel mehr in Weingeist und Aether löslich. Wird die wässerige Lösung über 50° erhitzt, so scheidet sich das baldriansaure Chinin zum Theil in Gestalt eines harzartigen wasserärmeren Salzes aus, welches in Wasser sehr schwierig löslich ist. — Von officineller Salpetersäure wird das baldriansaure Chinin in reichlicher Menge unter Ausscheidung öliger Baldriansäure gelöst. Die verdünnte Lösung darf weder durch salpetersauren Baryt, noch durch salpetersaures Silberoxyd erheblich getrübt werden.

*) Es ist dieses das officinelle Salz (Ph. Germ. 1872), welches auch von den chemischen Fabriken in den Handel gebracht wird. Das Salz mit 23 Molec. Krystallwasser, welches von Wittstein gewonnen wurde, entsteht nur unter bestimmten Verhältnissen, verwittert auch leicht und geht hierbei in das erstere Salz über. Noch ein anderes in Nadeln krystallisirendes Salz, von Stalmann durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und baldriansaurem Natron erhalten, hat die Zusammensetzung $\dot{Ch}HO\overline{Va} = 426$, ist somit krystallwasserleer.

---

Citronsaures Chinin. Citronsaures Chinin, *Chininum citricum*, = $2(\dot{Ch}HO),HO\overline{Ci} + 10\,Aq. = 930$, folglich nahehin 70 % wasserleeres Chinin enthaltend, wird folgendermaassen dargestellt. Man übergiesst in einem Setzkolben von passender Grösse 10 Gewth. vollkommen verwittertes neutrales schwefelsaures Chinin mit der 15fachen Menge reinen Wassers, fügt unter starkem Schütteln 3½ Gewth. officineller Aetznatronlauge hinzu, digerirt eine Zeitlang unter öfterm Schütteln, stellt dann den Kolben in geneigter Lage auf einen Strohkranz, lässt absetzen, giesst nach längerer Zeit die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab und giebt den Absatz auf ein vorher benässtes Seihetuch von gebleichter Leinwand. Nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, wird der auf dem Seihetuche verbliebene Niederschlag durch wiederholtes Uebergiessen mit kleinen Antheilen reinen Wassers, womit auch zunächst der Kolben ausgeschweift wird, ausgesüsst. Der wohl ausgesüsste Niederschlag wird hierauf in den Kolben zurückgegeben, eine Lösung von 3¼ Gewth. krystallisirter Citronsäure in 500 Th. Wasser aufgegossen, das Gemisch unter Umschütteln im Sand- oder Wasserbade bis zur klaren Lösung erhitzt, darauf zum

Erkalten und Krystallisiren durch längere Zeit bei Seite gestellt. Der entstandene Krystallbrei wird auf dasselbe Seihesuch gegeben, nach Abtropfen der Flüssigkeit ausgewunden und der Rückstand schliesslich auf weissem Fliesspapier ausgebreitet in mässiger Wärme getrocknet. — Das Präparat stellt nun ein Aggregat von weissen nadelförmigen Kryställchen dar, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, bedarf zur Lösung nahehin die 40fache Menge heissen Wassers, sehr viel mehr (zwischen 700 bis 800 Th.) von kaltem Wasser, daher auch eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarrt. Wird, behufs Prüfung eines nicht selbst gewonnenen Präparats, etwas von diesem Breie in einem Cylinderglas mit Chlorwasser übergossen, so wird es klar gelöst, die Lösung wird durch Chlorbaryum nicht getrübt, durch Salmiakgeist aber grün gefärbt. Wird der übrige Theil des Krystallbreies mit Kalkmilch (gebrannter Marmor, welchen man mit Wasser zu einem dünnen Breie zerrieben) versetzt, dann filtrirt und das Filtrat in einem Reagircylinder zum Sieden erhitzt, so wird es weiss getrübt (Nachweis der Citronsäure). — Wird etwas von dem Präparate in einem Reagircylinder mit reiner Salpetersäure übergossen und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt, so darf keine Färbung eintreten, ebenso auch nicht bei gleicher Behandlung mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure, weder vor noch bei nachherigem Zusatze eines Körnchens rothen Blutlaugensalzes.

Eisenhaltiges citronsaures Chinin.

Das an und für sich wenig lösliche citronsaure Chinin geht mit citronsaurem Eisenoxyd eine verhältnissmässig reichlich lösliche Verbindung ein, welche auch von mehreren Pharmakopöen (Ph. Britt., Russ., Germ.) aufgenommen ist und mit dem Namen *Chininum ferro-citricum* (richtiger würde es heissen: *Chinio-ferrum citricum*) bezeichnet wird. Man stellt das Präparat am zweckmässigsten dar, die von Wittstein gegebene Vorschrift befolgend, durch Auflösen von 1 Gewth. citronsaurem Chinin und 4 Gewth. citronsauren Eisenoxyds in 48 Gewth. heissen Wassers und Verdunstenlassen der Lösung auf flachen Porcellantellern. — Das also getrocknete Präparat erscheint in Form von glänzenden durchscheinenden schuppenförmigen Blättchen von bräunlich-gelber Farbe, oder, wenn zerrieben, als ein bräunlich gelbes Pulver, ist geruchlos, von sehr bitterm schwachtintenhaftem Geschmack. Mit Wasser giebt es eine bräunlich-gelbe Lösung von schwachsaurer Reaction, welche durch aufgelöstes gelbes und rothes Blutlaugensalz gebläuet wird, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, indem ein kleiner Theil des Eisenoxyds zu Oxydul reducirt worden. — Behufs Prüfung eines käuflichen Präparats auf Echtheit und Chiningehalt zerreibt man 1 Grm. davon in einem Schälchen mit Ausguss mit gleichviel gebranntem Marmor und 20 Grm. Wasser fein, giebt nach kurzer Weile die Mischung in ein Filter und erhitzt das Filtrat zum Sieden — es muss eine erhebliche weisse Trübung eintreten durch Abscheidung von citronsaurem Kalk, und die nachträglich durch etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit darf durch Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine unbedeutende Trübung erleiden. Wird hierauf das Filter nebst Inhalt mit höchst-rectificirtem Weingeiste wiederholt ausgezogen, die Filtrate in einem tarirten Bechergläschen bei allmäligem Nachgiessen vollständig abgedunstet und darauf das Bechergläschen von Neuem gewogen, so sollte dessen Gewichtszunahme nicht weniger als 15 Centigrm. betragen. Behufs des Nachweises, dass dieser Rückstand Chinin ist, löst man einen Theil davon in Chlorwasser und versetzt die Lösung mit Salmiakgeist — es muss sofort die charakteristische Chininreaction eintreten. Der Ueberrest muss von Aether aufgenommen werden.

---

Gerbsaures Chinin.

Das nach Vorschrift der Ph. Germ. 1872 bereitete gerbsaure Chinin (*Chininum tannicum*) enthält etwas über 20 Proc. Chinin. Es wird von Wasser nur sehr wenig, vielmehr von Weingeist gelöst; die Lösung wird beim Zutröpfeln von Eisenchloridflüssigkeit tief blauschwarz gefärbt. Wird behufs weiteren Nachweises der Echtheit (bei einem käuflichen Präparate) 1 Grm. von dem Präparate in einem Porcellanschälchen mit dem 5fachen Gewichte höchstfein zerriebener Bleiglätte und Wasser zerrieben, das Gemisch nach einiger Zeit unter fortdauerndem Reiben in gelinder Wärme verdunsten gelassen, der zerriebene trockene Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, filtrirt und das Filtrat in einem

tarirten Bechergläschen verdunstet, so kann der Rückstand zunächst zur quantitativen Bestimmung des Chiningehalts gewogen, darauf durch Behandlung mit Chlorwasser und Ammoniak zur Nachweisung des Chinins benutzt werden.

---

Anderweitige Chinabasen.

Ausser dem schon länger bekannten Cinchonin und Chinin hat man in neuerer Zeit bei Bearbeitung verschiedener Chinarinden von noch zweifelhafter Abstammung Alkaloide kennen gelernt, welche in Betreff ihres allgemeinen Verhaltens zwar den obigen Chinabasen sich anschliessen, mit der einen oder der andern sogar in der Zusammensetzung übereinstimmen, in gewissen speciellen Eigenschaften sich aber doch davon wesentlich unterscheiden. Es gehören dahin das Aricin oder Cusconin, das Chinidin und Cinchonidin.

Aricin.

Das Aricin ist von Pelletier in einer Chinarinde von unbekannter Abstammung, welche zuerst unter dem falschen Namen Calisayachina von dem peruanischen Hafen Arica (daher der Name) nach Bordeaux gekommen war, aufgefunden worden. Es ist dieselbe Rinde, welche man gegenwärtig unter dem Namen *China de Cusco vera* begreift, und worin Leverkoehn die von ihm Cusconin genannte Base aufgefunden hatte, die bei näherer Prüfung als mit dem Aricin von Pelletier identisch sich erwies. Mit demselben Aricin identisch ist auch nach den Untersuchungen von Winkler das Chinovatin, welches Manzini aus der Tenchina darstellte. Es bildet lange, weisse, prismatische Krystalle, ist in Wasser kaum, in Aether ziemlich, in Weingeist sehr reichlich löslich. Mit officineller Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, wird es mit grüner Farbe gelöst. Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus der heissbereiteten Lösung als gelatinöse Masse ab.

Chinidin.

Das Chinidin wurde von Winkler in der mit dem Namen China de Bagota bezeichneten, der ächten Königschina sehr ähnlichen Rinde entdeckt, kommt aber auch noch in anderen Chinarinden mit Chinin gleichzeitig vor. Nach Leers entspricht die Zusammensetzung der empirischen Formel $C^{36}H^{22}N^2O^2$, nach Pasteur dagegen ist es mit Cinchonin isomer, daher es von Letzterem auch Cinchonidin genannt wird. Es bildet farblose, glasglänzende, harte, gestreifte primatische Krystalle, welche bei 175° zu einer klaren weingelben Flüssigkeit schmelzen, ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Es ist in Wasser kaum, in Weingeist sehr reichlich löslich; von kaltem Aether bedarf es fast dreimal mehr als Chinin zur Lösung. Fein gepulvert mit Chlorwasser übergossen, löst es sich ohne besondere Erscheinung zu einer opalisirenden Flüssigkeit darin auf, welche beim Zusatze von Ammoniak wasserhell wird, aber nicht die mindeste grüne Färbung erleidet, während aus einer Cinchoninlösung das Cinchonin weiss ausgefällt wird und eine Lösung sowohl von gewöhnlichem Chinin, als auch von $\beta$Chinin, welches wohl auch zuweilen mit dem Namen Chinidin bezeichnet wird, eine grasgrüne Färbung erfährt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure färben das Chinidin nicht.

Verdünnte Säuren lösen das Chinidin sehr leicht auf, und werden dadurch neutralisirt. Die Salze sind krystallisirbar, im Allgemeinen in Wasser löslicher als die Chininsalze, auch in Weingeist sehr löslich, wenig in Aether. Säurefreie, einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien veranlassen in der wässerigen Lösung der Chinidinsalze weisse pulverförmige Niederschläge, welche nach längerem Stehen krystallinisch erscheinen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind. Platinchlorid giebt einen orangegelben, Gerbsäure einen schmutziggelben Niederschlag, gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung. — Das schwefelsaure Chinidin bildet sternförmig gruppirte, lange, seidenglänzende Nadeln, welche in 16 heissem, 130 kaltem Wasser löslich sind (also weit löslicher als das schwefelsaure Chinin). Ueberschüssige Säure macht die Lösung schillernd, wie beim Chinin. Manches im Handel vorkommende schwefelsaure Chinin soll von diesem Salz nicht unerhebliche Mengen beigemischt enthalten. Um dieses zu entdecken, wägt man 1 Grm. von dem fraglichen schwefelsauren Chinin ab, übergiesst es in einem Probircylinder mit 10 K.C. destillirten Wassers, schüttelt eine Zeitlang anhaltend, filtrirt in einem andern Cylinder ab und süsst den Rückstand im Filter noch mit 5 K.C. Wasser aus. Zu diesem Filtrate fügt man 2 Grm.

Aether und einige Tropfen Salmiakgeist zu, schüttelt abermals und lässt dann das Gemisch ruhig stehen, damit der Aether vom Wasser sich scheide. War das Chininsalz rein, so erscheinen nach einiger Zeit beide Flüssigkeitsschichten klar, gegenfalls hat sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein weisses Pulver abgeschieden, welches durch mehr Aether verschwindet, wenn es Chinidin, und dauernd bleibt, wenn es Cinchonin ist.

Cinchonidin. Cinchonidin hat Wittstein eine Chinabase genannt, die er in einer von ihm als *China pseudoregia* bezeichneten Chinarinde aufgefunden. Es krystallisirt in farblosen schiefrhombischen Nadeln, und unterscheidet sich wesentlich in dem Löslichkeitsverhältnisse sowohl in reinem Zustande als auch der Salze von Chinin und Cinchonin. So soll die reine Base bei 18° C. 3287 Theile Wasser, 88 Theile Weingeist von 0,833 und 398 Aether, das schwefelsaure Salz 95 Theile Wasser, 48 Theile Weingeist und nur 18 Theile Aether zur Lösung bedürfen.

---

Chinoidin. Das S. 419 und 423 erwähnte Chinoidin, welches als Nebenproduct in den Chininfabriken gewonnen wird und, wenn rein, an fieberwidriger Wirksamkeit dem reinen Chinin kaum nachsteht, besteht nach der Untersuchung von Liebig im Wesentlichen aus amorphen Chinin und Cinchonin. Es sind dies sehr wahrscheinlich dieselben Körper, welche Pasteur Chinicin und Cinchonicin genannt hat und welche er durch Einwirkung der Wärme aus den betreffenden krystallisirbaren Chinabasen darstellte. Um aus dem Chinoidin des Handels diese amorphen Chinabasen rein, d. h. frei von allem Farbestoff zu erhalten, löst man das Chinoidin in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, filtrirt die Lösung, fällt mit kohlensaurem Natron und behandelt den wohl ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die reine Substanz, welche zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen gelben, dem Chininplatinsalz vollkommen gleichen Niederschlag. — Das Chinoidin des Handels stellt eine trockene, glänzende, harzähnliche, braune Masse dar, welche zwischen den Fingern erweicht, fast geruchlos ist und bitter schmeckt. Von reinem Wasser wird nichts davon aufgelöst, wohl aber von schwefelsäurehaltigem Wasser, von Weingeist und Aether. Je geringer in allen Fällen der Rückstand, um so reiner ist es. Nicht selten nämlich ist demselben eine nicht unerhebliche Menge fremder Substanzen, Harz, Lakritzensaft, Aloë u. dgl., beigemischt, welche in dem einen oder dem andern der genannten Lösungsmittel nicht löslich, oder löslich sind.

---

β Chinin. J. van Heijningen hat bei der Untersuchung einer im holländischen Handel vorkommenden Chinoidindsorte eine organische Base aufgefunden, die sich von dem gewöhnlichen Chinin in mehreren Punkten unterscheidet, und dieselbe β Chinin genannt. Man löst, behufs ihrer Gewinnung, das Chinoidin in wenig Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen Niederschlag wieder mit Aether. Die mit $^1/_{10}$ Weingeist von 90% vermischte ätherische Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystalle von β Chinin ab, welche durch Waschen mit Weingeist gereinigt werden. Das β Chinin bildet grosse durchscheinende Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden; es ist in 1500 kaltem, in 750 kochendem Wasser, und 45 kaltem absoluten Weingeist, in 3,7 kochendem Weingeist und in 90 Theilen Aether löslich. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab (Chinin lenkt nach links ab). Es schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzigen Masse; es giebt mit Säuren leicht krystallisirende Salze; das neutrale schwefelsaure Salz gleicht dem schwefelsauren Chinin sehr, ist aber weit reichlicher in Wasser löslich (1 : 350). Die Lösung giebt mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung, wie das gewöhnliche Chinin (α Chinin). In dem von v. Heijningen untersuchten Chinoidin war gegen 60% von dieser Base enthalten, Winkler dagegen hat dieselbe in einer aus einer Chininfabrik bezogenen Mutterlauge von der Bereitung des schwefelsauren Chinins nicht auffinden können.

---

Chinasäure.

Ausser den Alkaloiden ist den Chinarinden auch eine besondere Säure, die Chinasäure, eigenthümlich, welche sich in der Rinde zum Theil mit Kalk, zum Theil mit dem einen oder dem andern von den Alkaloiden verbunden findet, aber keineswegs den Chinarinden ausschliesslich angehört, sondern, wie neuere Untersuchungen bewiesen haben, im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist (vgl. S. 347). Man gewinnt sie als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure Auszug der Chinarinde mit Kalkmilch gefällt worden, bleibt der chinasaure Kalk nebst Chlorcalcium in Auflösung. Die Flüssigkeit wird bis zur schwachen Syrupsdicke abgedampft und darauf mit dem vierfachen Volum starken Weingeistes, worin chinasaurer Kalk unlöslich ist, vermischt. Der hierdurch bewirkte Niederschlag wird mit starkem Weingeist ausgewaschen, dann mit reinem Wasser aufgenommen, die Lösung wird filtrirt, verdunstet und zum Krystallisiren durch längere Zeit ruhig bei Seite gestellt. Der gewonnene chinasaure Kalk wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Er bildet dann weisse, seidenglänzende, rhomboidale Blättchen oder aus solchen bestehende krystallinische Krusten, ist in 9 Theilen kaltem Wasser löslich, enthält 9,3 % Kalk. Mittelst Kleesäure kann daraus die Chinasäure abgeschieden werden. Diese ist krystallisirbar, in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist, nicht in Aether; die krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung $HO, C^{14}H^{10}O^{10} + HO$. Das erstere Wasser ist basisches Wasser und durch fixe Basis verdrängbar. Die Chinasäure ist besonders durch die interessanten Producte merkwürdig, zu deren Entstehung sie Veranlassung giebt, wenn sie entweder für sich allein, oder in Berührung mit oxydirenden Agentien der Destillation unterworfen wird. Unter diesen Producten sind besonders ausgezeichnet das Chinon, das farblose und das grüne Hydrochinon. — Das Chinon entsteht, wenn Chinasäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt wird, nämlich $C^{14}H^{12}O^{12} + 4O = 2CO^2 + 8HO + \overbrace{C^{12}H^4O^4}^{\text{Chinon}}$, und auf dessen Bildung gründet sich die Nachweisung der Chinasäure in den ächten Chinarinden. Die gepulverte Rinde wird zu diesem Zwecke mit Kalkmilch ausgekocht, der Auszug verdampft und der syrupsdicke Rückstand in einer Retorte mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt. In dem kalten Theile des Apparats lagern sich bei Gegenwart von Chinasäure gelbe Nadeln von Chinon ab, das einen eigenthümlichen iodartigen Geruch besitzt. Durch Einwirkung desoxydirender Mittel (schwefelige Säure) wird es bei Anwesenheit von Wasser in farbloses Hydrochinon $= C^{12}H^6O^4$, bei unvollständiger Hydrogenisation in grünes Hydrochinon, $= C^{12}H^5O^4$ oder $C^{12}H^4O^4, C^{12}H^6O^4$, übergeführt (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 45, S. 354 u. Bd. 51, S. 152). — Mittelst Iodwasserstoffsäure kann die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt werden (vgl. S. 347).

China-gerbstoff.

In welcher Beziehung die Chinasäure zur Chinagerbsäure (Chinagerbstoff), deren Zusammensetzung nach Schwarz den Verhältnissen $C^{14}H^8O^9$ entspricht, steht, ist noch nicht ausgemittelt. Diese letztere ist eine amorphe, gelbliche Masse, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung bringt in Eisenoxydsalzlösungen einen graugrünen, in Brechweinsteinlösung einen grauen Niederschlag hervor, absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff färbt sich dunkel und lässt sogenanntes Chinaroth fallen, welches auch schon in der Rinde präexistirt. Wird eine wässerige Lösung von Chinagerbstoff in der Wärme langsam verdampft, so erhält man als Rückstand ein rothbraunes hartes Extract, welches, von Neuem mit Wasser übergossen, einen beträchtlichen Rückstand hinterlässt, der eine Verbindung von Chinagerbstoff mit Chinaroth ist, in welche Verbindung der Chinagerbstoff nach wiederholten Auflösungen und Verdampfungen ganz und gar verwandelt wird. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem Wasser löslich. Sie ist es, welche das Trübewerden des Chinadecocts beim Erkalten veranlasst, ebenso beim Verdampfen des kalt bereiteten Chinaauszugs sich bildet und beim Wiederauflösen desselben in kaltem Wasser sich abscheidet. Das Chinaroth selbst ist in Wasser fast unlöslich, löslich dagegen in Weingeist, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe.

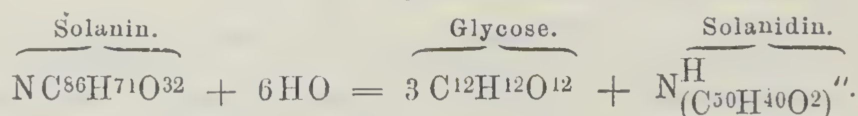
---

In der Königschina ist ausserdem noch eine weitere in Wasser unlösliche stickstofffreie krystallisirbare Substanz enthalten, welche, weil sie zuerst in der von

Chinovin. *Portlandia grandiflora* abstammenden sogenannten *China nova* aufgefunden wurde, die Namen Chinovabitter, Chinovin, Chinovasäure erhielt. Neuere Untersuchungen haben dieses Chinovin als eine gepaarte Verbindung erkennen lassen, indem es beim Erwärmen der weingeistigen Lösung mit Salzsäure eine Spaltung in Mannitan ($C^{12}H^{12}O^{10}$) und eine Säure, die eigentliche Chinovasäure = 2HO, $C^{48}H^{36}O^{6}$, erleidet. Es ist in Wasser wenig löslich, in Weingeist und Aether in der Wärme reichlich löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt, welche getrocknet und zerrieben ein weisses Pulver von intensiv bitterm Geschmack geben, das von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst wird.

## 4. Alkaloide aus Solaneen.

Alkaloide aus Solaneen. § 189. In mehreren der Familie der Solaneen angehörenden Pflanzen, welche durch eine mehr oder weniger starke betäubende Wirkung ausgezeichnet sind, kommen ebenfalls als Träger dieser Wirksamkeit alkalische Substanzen vor, so das Solanin in den Beeren des schwarzen Nachtschattens, in der ganzen Pflanze des Bittersüsses und namentlich in den Keimen der in Kellern überwinterten Kartoffeln, das Atropin in allen Theilen der Tollkirsche, das Hyoscyamin (vgl. Wigger's Jahresber. 1866. S. 267, ferner Pharmac. Centralhalle von Hager 1867. S. 246) in allen Theilen, besonders aber in den Früchten des schwarzen Bilsenkrauts, das Nicotin im Tabak. Diese Alkaloide weichen je nach der Pflanzengattung, von welcher sie abstammen, sowohl in Betreff der Elementarzusammensetzung als auch der chemischen Constitution sehr wesentlich von einander ab. Das Nicotin ist eine sauerstofffreie flüchtige tertiäre Aminbase, das Atropin ist eine oxylirte Aminbase, d. h. ein substituirtes Ammoniak, worin ein Theil des Wasserstoffs durch ein sauerstoffhaltiges Säureradical vertreten ist. Das Solanin endlich gehört den Glycosiden an, d. h. es ist eine Aminbase mit Glycogen oder Zuckeranhydrid als Paarling, denn wird es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in Glycose und Solanidin, nämlich:



$$\underbrace{NC^{86}H^{71}O^{32}}_{\text{Solanin.}} + 6HO = \underbrace{3\,C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}} + \underbrace{N\begin{matrix}H \\ (C^{50}H^{40}O^{2})''\end{matrix}}_{\text{Solanidin.}}$$

Als Arzneimittel sind bis dahin das Atropin und das Nicotin in Anwendung gekommen.

### a. Atropin.

Atropin. Man wendet zu dessen Gewinnung vorzugsweise die Wurzel von *Atropa Belladonna* an und verfährt zu diesem Zwecke folgendermaassen: 24 Theile trockene Belladonnawurzeln werden höchst fein gepulvert, mit 60 Theilen Weingeist von 86—90 % mehrere Tage digerirt, stark ausgepresst, dies nochmals mit einer gleichen Menge desselben Weingeistes wiederholt, die vereinigten und filtrirten Tincturen mit 1 Theile pulverig trockenem Kalkhydrat durch Anreiben hinreichend vermengt, während 24 Stunden öfters geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise bis zum geringen Ueberschusse versetzt, die vom entstandenen Gyps abgeschiedene Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas mehr abdestillirt, der Rückstand mit 6—8 Theilen reinen Wassers verdünnt und das Ganze sehr gelinde bis zur Verdunstung allen Weingeistes erwärmt. Die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte

und bis auf 3½—2 Theile vorsichtig eingeengte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, am besten in flachen Gefässen, tropfenweis und unter gelindem Umrühren der Flüssigkeit so lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt wird, und nun einige Stunden in Ruhe gelassen, um vorweg ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches der geistigen Lösung ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist; die abgegossene Flüssigkeit wird hierauf noch weiter mit aufgelöstem kohlensauren Kali versetzt, so lange sie noch getrübt wird, dann sich selbst überlassen. Nach 12—24 Stunden ist die Mischung gallertartig geworden und zeigt nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Umrühren sinkt die Masse zusammen, sie wird auf ein Filter gegeben, der Inhalt des Filters durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser zu einem Teige zerrieben, abermals durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt, getrocknet, in seinem fünffachen Gewichte Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt, in ihr 6- bis 8faches Volum reines Wasser ausgegossen und der überflüssige Weingeist verdunstet. Nach 12—24 Stunden findet sich das Atropin, bei einem richtigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser, büschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es schmutziger und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspülen mit wenigem Wasser wird es auf Fliesspapier gelegt und getrocknet. Die erhaltenen Krystalle noch einmal in dieser Weise mit Alkohol und Wasser behandelt, geben ein fast weisses und regelmässig krystallisirtes Alkaloid. — 1000 Grm. Belladonnawurzeln geben eine Ausbeute von etwa 4 Gram. reinem Atropin.

Atropin.

Ein anderes abgekürztes Verfahren ist folgendes: die ganze Pflanze wird beim Beginnen des Blühens gesammelt, zerstossen und ausgepresst. Der Saft wird auf 80—90 ° C. erwärmt, um Coagulation zu bewirken, darauf colirt. Nach dem Erkalten werden auf je 1 Liter 4 Gram. Aetzkali und 30 Gram. Chloroform zugefügt; das Ganze wird eine Zeit lang wohl durch einander geschüttelt, darauf der Ruhe überlassen. Das Chloroform, worin das Atropin übergegangen, sammelt sich als grünlich-ölige Flüssigkeit am Boden. Es wird abgeschieden, mit Wasser gewaschen und aus einer Retorte im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser, welchem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird abermals in heissem Weingeist gelöst, aus welchem das Atropin nun in farblosen nadelförmigen Krystallen anschiesst (Rabourdin).

Eigenschaften.

Das Atropin bildet zarte, locker zusammengehäufte, nadelförmige Krystalle, welche farb- und geruchlos sind; auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es leicht, verdampft theilweis unzersetzt, zum grössten Theile wird es zersetzt unter Aufblähen und Ausstossen entzündlicher Dämpfe, welche sich leicht entflammen und mit hellleuchtender Flamme verbrennen; es bleibt eine glänzende Kohle zurück, die bei weiterem Glühen ohne Rückstand verschwindet. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, bleibt auch bei nachträglichem Zusatze von officineller Salpetersäure farblos, ebenso beim Zusatze von chromsaurem Kali, doch nimmt in letzterem Falle die Mischung allmälig eine grünliche Farbe an in Folge stattfindender Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Mit dreifachgewässerter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erwärmt entwickelt sich zunächst der Geruch nach Bittermandelöl und dann Benzoësäuredampf. — In Weingeist und Chloroform ist es reichlich löslich, weniger in Aether und Wasser. 1 Decigrm. mit 24 Grm. Wasser übergossen und gelinde erwärmt, wird schnell gelöst; die Lösung reagirt kaum alkalisch, schmeckt wenig bitter, scheidet beim Erkalten nichts ab und bringt nach vorgängiger stärkerer Verdünnung auf das Auge applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor. Uebergiesst

Verhalten des Atropins gegen Reagentien.

man in einem Reagircylinder 1 Decigrm. mit 20 C.-C. Wasser, zu welchem man einen Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt, und schüttelt, so wird es auch ohne Erwärmung rasch gelöst. Die Lösung wird durch aufgelöstes kohlensaures Natron nicht getrübt. Goldchloridlösung giebt einen citrongelben, allmälig krystallinisch werdenden, Gallustinctur einen dichten flockigen, Prikrinsalpetersäure einen schwefelgelben pulverigen, Iodlösung einen kermesbraunen, Kalium-Quecksilberiodid einen weissen Niederschlag. Iodkalium- und Rhodankalium- ebenso Platinchloridlösung geben bei solcher Verdünnung keinen Niederschlag. Bei noch grösserer Verdünnung bleibt auch die Reaction der Pikrinsäure aus.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Atropins entsprechen den Verhältnissen $C^{34}H^{23}NO^{6} = \overset{+}{Atr} = 289$ (Planta). Dessen Verhalten beim Erhitzen mit einer heiss gesättigten Lösung von Aetzbaryt im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade lässt es zunächst als eine amidartige Verbindung erscheinen, denn es spaltet sich hierbei unter Theilnahme von 2HO in eine Säure und ein einfacheres Alkaloid (Kraut), nämlich:



$$C^{34}H^{23}NO^{6} + 2HO = HO, C^{18}H^{7}O^{3} + C^{16}H^{17}NO^{4},$$

woraus sich also für Atropin die rationelle Formel $N\begin{cases}(C^{16}H^{16}O^{4})'' \\ C^{18}H^{7}O^{2}\end{cases}$ und für das einfachere Alkaloid $N\begin{cases}H \\ (C^{16}H^{16}O^{4})''\end{cases}$ ergeben würde.

Die Säure, welche mit der Zimmtsäure isomer ist, sich auch oxydirenden Agentien gegenüber dieser ähnlich verhält, ist Atropasäure, das einfachere Alkaloid Tropin genannt worden. — Von Atropinsalzen, welche im Allgemeinen schwierig krystallisiren, werden das schwefelsaure und baldriansaure Atropin arzneilich angewandt.

Atropinsalze.

Das schwefelsaure Atropin, $\overset{+}{Atr}HOSO^{3} = 338$, wird bereitet durch Eintragen von reinem Atropin in officinelle verdünnte Schwefelsäure, welche nachträglich noch mit der doppelten Menge reinen Wassers vermischt und mässig erwärmt worden, bis die saure Reaction beseitigt ist (man wird sehr nahe so viel Atropin bedürfen, als man officinelle verdünnte Schwefelsäure in Anwendung genommen), lässt dann im Wasserbade eintrocknen und zerreibt hierauf vorsichtig zu Pulver. Wünscht man das Präparat krystallisirt zu haben, so muss es in der geringsten Menge stärkstem Weingeist gelöst und die Lösung unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure verdunstet werden.

Das schwefelsaure Atropin erscheint gewöhnlich als weisses krümeliges Pulver, welches auf Platinblech erhitzt schmilzt, dann sich roth färbt, verkohlt und endlich ohne Rückstand verbrennt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst, gegen dreifachgewässerte Schwefelsäure und Manganhyperoxyd verhält es sich wie das säurefreie Atropin. In Wasser und Weingeist ist es reichlich löslich, nicht in Aether und Chloroform; die wässerige Lösung wird durch wenig Ammoniak weiss getrübt, mehr Wasser macht die Trübung verschwinden; Chlorbaryum bringt darin eine reichliche weisse Fällung hervor, welche durch verdünnte Salzsäure nicht verschwindet. Eine in dem Verhältnisse von 1 : 200 bereitete wässerige Lösung darf durch Alkalien keine Trübung erfahren.

Das baldriansaure Atropin, $= \overset{+}{Atr}Va2HO = 400$, wird nach Collmann's Angabe am sichersten folgendermaassen dargestellt. Man trägt in ein, in einer Porcellanschaale befindliches und bis auf 6° abgekühltes Gemisch aus gleich viel Baldriansäure und reinem Aether Atropin ein (auf 5 Gewichtstheile dreifachgewässerte Baldriansäure wird man 12 Gewichtstheile Atropin bedürfen) und befördert durch Umrühren mit einem Glasstabe die Lösung. Sobald dies geschehen, fügt man ungefähr das Sechsfache vom angewandten Atropin an Aether hinzu, giesst das Ganze in ein Becherglas mit abgeschliffenem Rande, so dass es mit einer ebenfalls abgeschliffenen Glasplatte gut verschlossen werden kann, und

erhält das Gemisch bei der Temperatur von —10°. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation, welche nach etwa 2 Stunden vollendet ist. Man giesst dann den Aether ab, wäscht noch mit etwas Aether aus und lässt in gelinder Wärme trocken werden. Der abgegossene Aether, welcher noch etwas von dem Salze zurückhält, wird zu einer nächsten Bereitung aufbewahrt, oder durch Abdestilliren im Wasserbade wieder gewonnen.

Die Krystalle des frisch bereiteten baldriansauren Atropins sind farblos und durchsichtig, werden aber bald undurchsichtig und, in undicht schliessenden Gefässen aufbewahrt, durch Anziehung von Feuchtigkeit zusammenbackend. Sie riechen nach Baldriansäure, besonders nach dem Zusatze von wenig verdünnter Schwefelsäure. In Wasser und Weingeist ist es sehr löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak getrübt, viel Wasser löst den Niederschlag wieder auf. Gallustinctur veranlasst einen weissen, Jodtinctur einen braunen, Goldchlorid einen gelben krystallinischen, Platinchlorid einen pulverigen Niederschlag von Isabellfarbe, Höllensteinlösung bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher in Salpetersäure leicht, und auch in viel Wasser löslich ist. Lösungen von Chlorbaryum, Blutlaugensalz und Rhodankalium sind ohne Wirkung.

---

Das in den Blättern von *Datura Stramonium* bereits 1833 von Geiger entdeckte und mit dem Namen *Daturin* bezeichnete Alkaloid wurde auf Grund der Untersuchungen von v. Planta lange Zeit als mit Atropin identisch betrachtet; neuere Untersuchungen haben jedoch ziemlich auser Zweifel gesetzt, dass beide, Daturin und Atropin, wohl isomer, jedoch im physikalischen und chemischen Verhalten wesentlich von einander abweichen. So fand A. Poehl, dass Daturin die Polarisationsebene nach links ablenkt, Atropin dagegen optisch inactiv ist (vgl. Petersb. med. Wochenschr. 1877 Nr. 20). Auch in den arzneilichen Wirkungen zeigen sich, wie aus den Versuchen und Erfahrungen von v. Schroff und v. Graefe hervorgeht, wesentliche Verschiedenheiten. (Ueber Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den verschiedenen Theilen von *Atropa Belladonna* u. *Datura Stramonium* vgl. Günther in Hager's pharm. Centralhalle 1869, S. 178.)

## b. Nicotin.

Das Nicotin findet sich mit organischen Säuren verbunden in allen Theilen der Tabakspflanze. Das frisch getrockene Kraut enthält je nach den Localitäten zwischen 1—6 %. Der zum Rauchen und Schnupfen vorbereitete Tabak ist aber meist ärmer daran als das ursprüngliche Material, indem bei dessen Bearbeitung sehr viel davon zerstört, theils auch verflüchtigt wird. Behufs der Gewinnung desselben kann der Abfall benutzt werden, welcher aus Tabakfabriken leicht und billig zu beziehen ist. Derselbe wird mit Wasser, welches mit Salzsäure stark angesäuert ist, durch kalte Digestion ausgezogen; die durch Coliren und Pressen des Rückstandes gewonnenen Auszüge werden mit Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, darin nach dem Gewichte noch ¼ rohes Chlorcalcium gelöst und das Ganze in einer geräumigen Destillirblase entweder über freiem Feuer oder durch Einströmenlassen gespannter Wasserdämpfe einer raschen Destillation unterworfen. Geschieht die Destillation über freiem Feuer, so wird, nachdem etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, heisses Wasser nachgegossen. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange als das Destillat noch erheblich alkalisch reagirt. Die alkalischen Destillate werden mit einer Auflösung von Kleesäure oder auch mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, dann im Wasserbade verdunstet. Der salzige Rückstand, ein Gemenge aus Nicotin- und Ammonsalz, wird mit höchstrectificirtem Weingeist behandelt, wobei das Nicotinsalz in Lösung übergeht, das Ammonsalz aber zurückbleibt. Von der abfiltrirten weingeistigen Flüssigkeit wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand dann mit Aetzkalilauge und Aether geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung des Nicotins sich abgesondert, wird dieselbe von der darunter befindlichen wässerigen Flüssigkeit getrennt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Nicotin bleibt als eine etwas gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit zurück, welche durch Destillation aus dem Sandbade unter Hindurchleiten eines Stromes Wasserstoffgases wohl farblos gewonnen werden kann. Für sich allein destillirt wird es wegen des hohen Siedepunkts (250°) theilweis zersetzt. Nicotin.

Das Nicotin ist eine farblose oder wenig gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem, tabakähnlichem Geruche; auf Platinblech getröpfelt und erwärmt verdampft es ohne Rückstand, die Dämpfe fangen leicht Feuer und brennen mit heller russender Flamme. In Wasser getröpfelt darin untersinkend und beim Umschütteln sich lösend zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso mit Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung erleidet beim Zusatze von wenig stark verdünnter Schwefelsäure keine Trübung. Das Gegentheil würde auf beigemengtes Ammoniak hinweisen.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Nicotins entsprechen den Verhältnissen $NC^{10}H^7 = \overset{+}{Ni} = 81$. Aus seinem Verhalten zu Iodäthyl geht hervor, dass es als eine tertiäre Aminbase aufzufassen, d. h. als Ammoniak, worin aller Wasserstoff durch die 3 At. Wasserstoff gleichwerthige Kohlenwasserstoffverbindung $C^{10}H^7 = Nic'''$ substituirt ist, und die rationelle Formel des reinen Nicotins wäre demnach $N Nic'''$, die der Nicotinsauerstoffsalze $N^{H}_{Nic'''}O$, Säure.

---

Dem Nicotin in Betreff des Aggregatzustandes und der Elementarzusammensetzung, obwohl von einer ganz verschiedenen Pflanzenfamilie abstammend, schliesst sich an das

## Coniin.

Vorkommen und Gewinnung des Coniins.

§ 190. Das Coniin findet sich in allen Theilen des gefleckten Schierlings, am reichlichsten in den noch nicht ganz reifen Samen, daher man auch vorzugsweise diese letzteren zur Gewinnung des Coniins anwendet. Zu diesem Behufe werden die zerquetschten Samen mit 6 Th. Wasser und etwa ¼ ihres Gewichtes Aetzkaliflüssigkeit destillirt, so lange das Ueberdestillirende noch merklich alkalisch reagirt. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, das sich hierbei etwa abscheidende neutrale Oel in zweckmässiger Weise entfernt und schliesslich die wässerige Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die rückständige Masse wird in einem passenden Gefässe mit einem Gemisch aus 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist von 90 % übergossen, das Ganze tüchtig umgeschüttelt, dann absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abfiltrirt und mit dem Rückstande dieselbe Behandlung noch zweimal wiederholt. In die ätherische Flüssigkeit ist das schwefelsaure Coniin übergegangen; das Ungelöste besteht zum grössten Theile aus schwefelsaurem Ammon. Die erstere Lösung wird zur Wiedergewinnung des Aethers und des Weingeistes aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und zur Entfernung des noch rückständigen Weingeistes in einer offenen Porcellanschaale im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Die syrupsdicke Masse wird in eine Flasche von passender Grösse gegeben, etwa die Hälfte ihres Gewichts concentrirte Natronlauge und darauf Aether zugefügt. Das Ganze wird wohl umgeschüttelt, dann klären gelassen, der Aether abgegossen, der Rückstand nochmals mit Aether behandelt und sämmtliche ätherische Flüssigkeiten endlich aus dem Wasserbade abdestillirt. Sobald aller Aether entfernt ist, lässt man erkalten, giesst das zurückgebliebene Coniin in eine kleinere tubulirte Retorte über, fügt grobzerstossenes Glas in linsengrossen Stücken soviel hinzu, dass es fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und destillirt dann bei gut abgekühlter Vorlage aus dem Sandbade bis zur Trockene ab. Das Product wird von 10 Pfund frisch getrockneten Samens nahehin 50 Grm. betragen.

Eigenschaften.

Das also gewonnene Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, scharfem, widerlichem Geschmack, siedet zwischen 164 und 212° C.*), schwimmt auf Wasser, löst

sich in ungefähr 100 Th. des letztern auf, nimmt selbst bei niederer Temperatur $^{1}/_{4}$ und darüber seines Gewichtes Wasser auf; diese Lösung trübt sich in der warmen Hand. Es ist ferner löslich in Aether, Weingeist, Chloroform und Oelen. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallustinctur getrübt, fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Silberoxyd, welches in einem Ueberschuss von Coniin löslich ist. Platinchlorid bringt keine Trübung hervor; wird aber zu einer weingeistigen Coniinlösung Platinchlorid zugefügt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von Coniinplatinchlorid, welcher in Wasser, nicht aber in Weingeist löslich ist. Von Alkalien wird das Coniin nicht verändert, dieselben vermindern aber seine Löslichkeit in Wasser. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es rasch zerstört. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirteste Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; bei grösserem Zusatz kommt die Mischung in's Kochen und färbt sich unter Entwickelung von salpeteriger Säure orange. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weisse Nebel, wird dunkelgrün, später braun und extractartig. Mit Iod bildet es unter Erwärmung dicke, weisse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Iod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractartig. Verdünnte Säuren werden vom Coniin neutralisirt. In fester Form und rein lassen sich die Coniinsalze aber nur durch Verdunsten ihrer Lösung im luftverdünnten Raume erhalten. Sie sind dann farblos, schwierig krystallisirbar; das salzsaure Salz ist leicht krystallisirbar (Wertheim), leicht löslich in Wasser und Weingeist und auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, nicht in reinem Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Iodlösung einen safrangelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, wird durch Gallustinctur, durch Platinchlorid nur bei grosser Concentration flockig gefällt; mit Alkalien entwickelt die Lösung alsbald den eigenthümlichen Geruch des säurefreien Coniins.

Verhalten des Coniins gegen Reagentien.

*) Diese bedeutende Schwankung hat darin ihren Grund, dass das in vorstehender Weise aus den Früchten von *Conium maculatum* gewonnene Coniin keine homogene Substanz ist, sondern wie zuerst durch v. Planta und Kékulé nachgewiesen (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B 89, S. 129 u. ff.) neben vorherrschendem homogenen Coniin wechselnde Mengen eines andern zugleich mit diesem in jenen Früchten vorhandenen Alkaloids enthält, welches in Bezug auf seine erkannte chemische Constitution als Methylconiin sich verhält und von ersterem kaum vollständig sich trennen lässt.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des reinen Coniins entsprechen den Verhältnissen $NC^{16}H^{15} = 125$. Die chemische Constitution entspricht der Formel $N^{H}_{(C^{16}H^{14})''}$, d. h. es ist eine secundäre Aminbase, denn es können demselben, um es in eine Ammoniumbase zu verwandeln, noch 2 Molecüle Aetherradicale einverleibt werden; so hat man z. B. ein Methyl-Aethyl-Conylammoniumiodür = $N^{Me}_{\substack{Ae\\Con''}},I$ dargestellt, welches durch feuchtes Silberoxyd in Methyl-Aethyl-Conylammoniumoxydhydrat übergeführt werden kann. Dieses ist eine feste, geruchlose, nicht flüchtige Substanz, welche bitter schmeckt, sehr stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Wasser, Aethylengas und Methylconiin zerfällt. Dieses letztere = $N^{Me}_{Con''}$ ist vom Coniin kaum anders als durch Analyse zu unterscheiden. — In Berührung mit der Luft färben sich Coniin und dessen Salze dunkel, es verharzt und gleichzeitig entsteht Buttersäure. Letzteres findet besonders in hohem Grade statt, wenn Coniin der Einwirkung starker oxydirender

Agentien unterworfen wird. Dieses Verhalten lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass das als Conyl bezeichnete Molecül ($C^{16}H^{14}$) von zwei Molecülen Butyl ($C^8H^7$) ausgemacht werde, wonach dem Coniin die rationelle Formel $N^{H}_{(C^8H^7)^2}$ zukommen würde. Diese letztere Ansicht hat in der That dadurch eine weitere Begründung erfahren, dass es H. Schiff gelungen, Coniin unter Anwendung eines Butylkörpers, nämlich des Butylaldehyds ($C^8H^8O^2$) oder Butoxylhydrürs ($C^8H^7O^2$, H) künstlich herzustellen (vgl. Bericht der deutschen chem. Gesellsch. 1870, S. 946; ferner Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 157, S. 352 und B. 166, S. 88).

---

Conhydrin. Wertheim hat aus dem *Conium maculatum*, besonders aus den Blüthen und dem völlig reifen Samen, noch eine zweite organische Base abgeschieden, welche krystallisirbar, aber ebenfalls flüchtig ist. Er hat dieselbe Conhydrin genannt, weil sie in der Zusammensetzung sich vom Coniin nur durch den Gehalt von 2 Aeq. Wasserelementen unterscheidet. Das Conhydrin ist also $NC^{16}H^{17}O^2$, und somit mit Conyl-Ammoniumoxydhydrat $= N^{H^2}_{Con''}$,O,HO, welches aber nicht existirt, isomer. Durch wasserleere Phosphorsäure kann das Conhydrin in Coniin übergeführt werden, nämlich: $NC^{16}H^{17}O^2 + PO^5 = 2HO,PO^5 + NC^{16}H^{15}$.

## 5. Alkaloide aus Colchicaceen und Ranunculaceen.

§ 191. Auch in diesen Pflanzen, welche mehrentheils durch eine giftige Wirksamkeit ausgezeichnet sind, kommen als Träger dieser Wirksamkeit Alkaloide vor, welche zunächst durch eine grosse Schärfe, schwierige Krystallisirbarkeit und complexe Zusammensetzung charakterisirt sind. Sie erscheinen mehrentheils als amorphe, leicht zusammenbackende Massen. Es gehören unter andern dahin das Veratrin, in den Sabadillsamen und in der weissen Nieswurzel enthalten und physiologisch ganz besonders durch seine das heftigste Niesen erregende besondere Eigenthümlichkeit ausgezeichnet; das Sabadillin, ebenfalls in den Sabadillsamen enthalten und durch seine Unlöslichkeit in Aether und Auflöslichkeit in Ammoniak zunächst vom Veratrin unterschieden; das Jervin, gleichzeitig mit dem Veratrin in der weissen Nieswurzel vorkommend und von diesem besonders durch die äusserst geringe Löslichkeit der schwefelsauren Verbindung abweichend; das Colchicin in dem Samen der Herbstzeitlose; das Delphinin in den Stephanskörnern; das Aconitin und Napellin in den verschiedenen Arten des Sturmhuts. Von diesen Alkaloiden sind bis jetzt nur das Veratrin, das Colchicin und das Aconitin unmittelbar in arzneiliche Anwendung gekommen.

### a. Veratrin.

Veratrin. Die von den Samenhüllen befreiten Sabadillsamen werden auf eine zweckmässige Weise zerquetscht, darauf mit heissem Wasser, zu welchem auf 4 Pfund Samen 60 Grm. offic. Phosphorsäure zugefügt worden, durch Digestion ausgezogen. Das Gemisch wird dann auf ein Seihetuch gegeben und mit dem Rückstande die Operation noch 1—2 mal wiederholt, jedoch ohne weitern Zusatz von Säure. Die vereinigten, klar abgegossenen Auszüge werden im Wasserbade bis zur Dicke eines dünnen Syrups concentrirt, und dieser Rückstand wird dann mit der 4—5fachen Menge höchstrectificirten Weingeistes aufgenommen. Die weingeistige Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male mit Weingeist behandelt. Die

vereinigten geistigen Auszüge werden hierauf mit dem achten Theile so viel gebrannter Magnesia (welche man vorher mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt), als Säure angewandt worden, versetzt und die Mischung unter öfterem Schütteln durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit abgeseiht, der Bodensatz in einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und von dem gesammten Filtrate der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser, wozu man $^1/_{10}$ concentrirten Essig zugesetzt, aufgenommen, die klar abgegossene und schliesslich filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch dadurch eine Trübung stattfindet, oder etwas darüber, darauf klären gelassen und aus dem Filtrate alles Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Die Flüssigkeit wird durch Filtration von Schwefelblei getrennt, letzteres mit Wasser ausgesüsst und die gewonnene klare und fast farblose Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch das Veratrin abgeschieden, das Sabadillin aber in Auflösung zurückgehalten wird. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum gegeben, auf demselben sorgfältig mit destillirtem Wasser abgewaschen, das Filter dann mit Inhalt auf einem trocknen Dachziegel ausgebreitet und an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. Die trockene Masse wird dann mit grosser Vorsicht zerrieben.

Verhalten des Veratrins.

Dessen Eigenschaften.

Das also gewonnene Veratrin stellt ein rein weisses amorphes Pulver dar, doch kann es auch krystallisirt erhalten werden in zuweilen $^1/_2$ Zoll langen Krystallen (G. Merk), welche die Gestalt von rhombischen Prismen zeigen, anfangs vollkommen farblos und durchsichtig erscheinen, an der Luft aber bald verwittern, porcellanartig und leicht zerreiblich werden. Es schmeckt kaum bitter, dagegen brennend scharf, und erregt bei unvorsichtiger Handhabung heftiges Niesen. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es leicht und gesteht dann beim Erkalten zu einer durchscheinenden gelben Masse. Höher erhitzt, wird es zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In Weingeist, Aether und Chloroform ist es sehr löslich, weniger in Amylalkohol. Von reinem Wasser wird es sehr wenig ($^1/_{1000}$) aufgenommen, dagegen in reichlicher Menge beim Zusatz von wenig verdünnter Säure. Diese Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid weiss, durch Iodlösung braun gefällt, durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalilösung weiss getrübt und gefällt; der Niederschlag wird von einem Uebermaass von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform; eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali trübt bei vorhandenem Ueberschusse an Säure die saure Veratrinlösung nicht, nach kurzer Zeit tritt aber Trübung ein, noch schneller bei gelindem Erwärmen; Platinchloridlösung fällt die unverdünnte, nicht aber die einigermaassen verdünnte saure Veratrinlösung, wohl aber Goldchloridlösung; der letztere Niederschlag ist gelblichweiss und bäckt nicht zusammen. Concentrirte reine Schwefelsäure zur Veratrinlösung rasch zugegossen, ruft eine kirschrothe Färbung hervor, welche lang dauernd ist, ebenso concentrirte Salzsäure bei nachherigem Erwärmen, nur weniger intensiv (beide Reactionen sind für Veratrin besonders charakteristisch). Concentrirte Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist, färbt Veratrinlösung nicht, auch nicht bei nachherigem Zusatze von wenig chromsaurem Kali. Auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstabes gemischt, wird pulveriges Veratrin aufgenommen zu einer Flüssigkeit, deren anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelgelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tief violett wird. Mit einem Uebermaass von officineller Salzsäure in einem

Reagircylinder übergossen, wird pulveriges Veratrin schnell gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erwärmen die Farbe einer Lösung von übermangansaurem Kali annimmt. Officinelle Salpetersäure ruft keine auffallende Färbung hervor.

Veratrin-salze. Die Veratrinsalze sind mehrentheils unkrystallisirbar, deren Lösung trocknet beim Verdunsten zu einer gummiartigen Masse ein, welche in Wasser sehr löslich ist und sehr scharf und brennend schmeckt. Der durch Goldchlorid in der salzsauren Veratrinlösung veranlasste Niederschlag wird von heissem Weingeist gelöst und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen aus, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $\overset{+}{Ve}HCl, AuCl^3$ entspricht, die Elementaranalyse ergab für $\overset{+}{Ve}$ die Verhältnisse $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ (Merk) = 592.

In dem Sabadillsamen ist das Veratrin mit einer eigenthümlichen Säure verbunden enthalten, welche von Merk isolirt und Veratrumsäure genannt worden ist. Sie ist in Aether unlöslich, löslich in heissem Weingeist und in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in feinen nadelförmigen Krystallen aus, deren Zusammensetzung dem Verhältniss $HO, C^{18}H^9O^7$ entspricht. In der Wärme schmilzt die Säure und sublimirt.

## b. Colchicin.

Colchicin. Die gemahlenen oder zerstossenen Samen werden mit starkem Weingeist, dem auf 1 Pfd. Samen 4 Grm. in Wasser gelöste Kleesäure zugesetzt ist, in der Siedehitze ausgezogen. Die erkalteten Auszüge werden filtrirt, Wasser zugefügt und der Weingeist davon abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird durch 24 Stunden bei Seite gestellt und darauf durch Filtration von dem abgeschiedenen Oel und Harz getrennt. Die Filtrate werden im Wasserbade verdunsten gelassen, der Rückstand wird mit höchst rectificirtem Weingeist aufgenommen und die Flüssigkeit abermals filtrirt. In das Filtrat wird halb soviel gebrannte Magnesia eingerührt, als man ursprünglich krystallisirte Kleesäure verbraucht, darauf der Weingeist abdestillirt oder verdunstet und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird bis auf Weniges abdestillirt, der Rest in eine Porcellanschaale abgegossen, darin im Wasserbade vollends eingetrocknet und dann zu Pulver zerrieben. Die Ausbeute beträgt vom Pfunde Samen gegen 1,25 Grm.

Das Colchicin stellt mehrentheils ein amorphes, gelblichweisses, krümeliges Pulver dar, welches sehr leicht harzartig zusammenbäckt; im Zustand absoluter Reinheit ist es jedoch farblos und bildet zarte Krystallnadeln. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt endlich vollständig. In einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen und löst sich beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmälig gelbbraun, aber nicht violett wird (wie beim Veratrin); ebenso verhält es sich gegen officinelle Salpetersäure; concentrirtere Salpetersäure färbt sich damit sogleich dunkelgelbroth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Von Wasser und Weingeist wird es sehr reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt kaum alkalisch, wird aber durch Gallustinctur, Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodidlösung, nicht aber durch Platinchlorid, getrübt und gefällt.

Das Colchicin ist von Aschoff und Hübler analysirt worden. Der Erstere berechnete aus den Ergebnissen seiner Analyse die Formel $NC^{16}H^{30}O^{22}$ = 499,

der Letztere $NC^{34}H^{19}O^{10}$ = 317, welche beide Formeln sowohl für das Aequivalent, als auch für die procentische Zusammensetzung von einander sehr abweichende Werthe geben, daher beiden Untersuchungen nicht wohl eine und dieselbe Substanz vorgelegen haben kann. (Vgl. Archiv d. Pharm. B. 121, S. 193 u. ff.)

## c. Aconitin.

Man verwendet zur Gewinnung von Aconitin das frisch getrocknete Kraut oder besser die Knollen von wild wachsendem *Aconitum Napellus* und verfährt dabei wie bei der Darstellung von Veratrin aus dem Sabadillsamen, nur dass nachträglich das Product noch auf seine vollständige Löslichkeit in reinem Aether geprüft werden muss. Findet solche nicht vollständig statt, so wird der gesammte getrocknete und zerriebene Niederschlag durch zweimaliges Digeriren mit dem doppelten Gewichte reinen Aethers erschöpft, die vom Ungelösten in ein flaches Porcellanschälchen abgegossene Lösung der freiwilligen Abdunstung überlassen und der trockene Rückstand dann von Neuem zerrieben. Aconitin.

Das also gewonnene Aconitin stellt zerrieben ein weisses, geruchloses Pulver dar; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, entwickelt entzündliche Dämpfe, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich nicht, und nur bei gelindem Erwärmen tritt eine bräunlichgelbe Färbung ein, welche allmälig in violett übergeht; ein sehr geringer Zusatz von offic. Salpetersäure zu dieser Mischung ist ohne wahrnehmbaren Einfluss, ebenso auch chromsaures Kali (wesentlicher Unterschied von Strychnin und Brucin). Die vorbemerkte Färbung tritt noch deutlicher und dauernder hervor, wenn eine kleine Probe von dem Aconitin in einem trockenen Reagircylinder mit syrupiger Phosphorsäure übergossen, geschüttelt und der Cylinder eine Zeit lang in heisses Wasser gesenkt wird. — Von offic. reiner Salpetersäure wird Aconitin ohne Färbung gelöst, auch tritt solche beim Erwärmen der Mischung in der erwähnten Weise nicht ein (Unterschied von Brucin, Morphin, Narcotin). — Auch unverdünnte reine Salzsäure ruft in der Siedehitze keine Färbung hervor (Unterschied vom Veratrin).

In Weingeist, Aether und Chloroform ist Aconitin sehr reichlich löslich, viel weniger in Wasser. Wird 1 Decigrm. davon mit 12 K.-C. Wasser in einem Reagircylinder erwärmt, so bäckt es harzartig zusammen und löst sich allmälig auf. Die Auflösung reagirt alkalisch, schmeckt bitter, dann scharf und kratzend; beim Hinzugiessen von concentrirter Schwefelsäure färbt sich dieselbe nur unbedeutend, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung eine violette Färbung an, welche beim Zusetzen von wenig aufgelöstem chromsauren Kali in Grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. — Von Wasser, wozu ein Minimum Salzsäure zugesetzt worden, wird dagegen das Aconitin sehr leicht gelöst, die Lösung wird von einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Platinchlorid, wohl aber durch Aetzammoniak weiss, durch Goldchlorid gelblichweiss, durch Rhodankalium käsigweiss, durch Jodlösung kermesbraun, durch Gerbsäurelösung und durch Kalium-Quecksilberiodidlösung weiss.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Aconitins entsprechen den Verhältnissen: $C^{60}H^{47}NO^{14}$ = Ac = 533 (v. Planta).

## 6. Caffein und Theobromin.

Caffein. § 192. Das Caffein ist zu $^1/_4$ bis 1 % und drüber in den Kaffeebohnen, zu $^1/_2$ bis $^3/_4$ % im grünen Thee, zu 4 % im Guarana (den zusammengekneteten Früchten von *Paullinia sorbilis*) und ausserdem in den Bättern von *Ilex paraguayensis*, dem sogenannten Maté der Brasilianer, enthalten, und merkwürdigerweise werden auch diese von sehr verschiedenen Pflanzenfamilien (Rubiaceen, Camelliaceen, Sapindaceen, Illicineen) abstammenden vegetabilischen Producte in den verschiedensten Ländern zu gleichen diätetischen Zwecken benutzt.

Behufs der Gewinnung des Caffeins werden gewöhnlich die Kaffeebohnen benutzt. Dieselben werden zerstossen oder gemahlen, mit starkem Weingeiste zu wiederholten Malen ausgezogen, der Auszug wird kalt mit trockenem Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt und vom Filtrate nach Zusatz von etwas Wasser der Weingeist abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt während des Erkaltens das Caffein heraus. Durch nochmaliges Auflösen in siedendem Wasser, Filtriren durch ein vorher mit heissem Wasser getränktes Filter und Umkrystallisiren wird es gereinigt. — Wenn Gelegenheit sich darbietet, können auch die sonst werthlosen pulverigen Theeabfälle zur Gewinnung von Caffein benutzt werden. Dieselben werden in einem eisernen oder kupfernen Kessel mit der 6—8fachen Menge Wasser, dem vorher auf 1000 Grm. in Arbeit genommener Abfälle 15 Grm. gebrannte Magnesia, welche vorher mit Wasser zu einer Milch zerrührt worden, zugesetzt ist, übergossen, das Ganze unter stetem Umrühren bis zum Sieden erhitzt, das heisse Gemeng auf ein vorher genässtes doppeltes leinenes Seihtuch gegeben, die Flüssigkeit abfliessen gelassen, der Rückstand im Seihetuche wiederholt mit heissem Wasser ausgesüsst und schliesslich ausgepresst. Die Flüssigkeit wird zum Absetzen durch einige Zeit an einem warmen Orte bei Seite gestellt, dann klar abgegossen, das letzte filtrirt und der gesammte Auszug bis zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Rückstand wird mit der vierfachen Menge höchstrectificirten Weingeistes aufgenommen, die weingeistige Mischung auf ein Filter, welches vorher mit Weingeist benässt und mit Kohlenpulver bestreuet worden, gegeben. Nach Ablauf der Flüssigkeit wird das Filter wiederholt mit etwas erwärmtem Weingeist ausgesüsst. Das gesammte geistige Filtrat wird hierauf mit etwas Wasser versetzt, aus dem Mitscherlich'schen Destillirapparat (Fig. 46) der Weingeist abdestillirt, der erkaltete Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt, die mittelst eines Scheidetrichters abgeschiedene Chloroformlösung in einen Destillirapparat gegeben, mit etwas Wasser versetzt, das Chloroform aus dem Wasserbade bei gelinder Wärme abdestillirt und der wässerige Rückstand zum Erkalten und Auskrystallisiren des Caffeins bei Seite gestellt.

Das Caffein bildet lange, biegsame, seidenglänsende, haar- und nadelförmige, farblose Krystalle, schmilzt bei 177° und sublimirt bei 184°. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich ohne Färbung auf, ebenso auch in officineller Salpetersäure. In einem Porcellanschälchen mit Chlorwasser übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, bleibt ein purpurrother Rückstand, welcher bei weiterem Erwärmen goldgelb wird, beim Befeuchten mit Salmiakgeist aber wieder roth. Von Chloroform wird es reichlich gelöst, weniger von Weingeist, noch weniger ($^1/_{300}$) von Aether. Mit Wasser übergossen und erwärmt löst es sich in reichlicher Menge auf und krystallisirt beim Erkalten zum grossen Theile wieder aus. Die Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt nicht alkalisch, wird durch Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodidlösung, Platin- und Goldchloridlösung nicht getrübt, wohl aber durch Gallustinctur. Verdünnte Säuren werden durch Caffein nicht neutralisirt, auch geht es mit Säuren keine constante Verbindungen

ein. Wird aber dessen Lösung in Salzsäure mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid versetzt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag, welcher eine Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Caffein mit Platinchlorid ist und die Zusammensetzung $\overset{+}{C}fHCl,PtCl^2$ hat.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Caffeins ($\overset{+}{C}f$) selbst entspricht den Verhältnissen $C^{16}H^{10}N^4O^4 = 194$, die aus wässeriger Lösung gewonnenen Krystalle enthalten ausserdem 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei + 100° C. entweichen, deren Aeq. ist also gleich = 212. Alkalien gegenüber verhält es sich einer Amidverbindung ähnlich, denn mit einer beschränkten Menge Barytwasser gekocht geht es zunächst unter Theilnahme von 2 Aequiv. Wasser in Kohlensäure und stark basisches Caffeidin über, nämlich: $C^{16}H^{10}N^4O^4 + 2HO = 2CO^2 + C^{14}H^{12}N^4O^2$ (= $\overset{+}{C}fd$), welches durch weitere Einwirkung von Barythydrat Ammoniak, Methylamin, Cyan und dessen weitere Umwandlungsproducte liefert. Unter der Einwirkung oxydirender Mittel (Salpetersäure, Chlor) liefert Caffein verschiedene interessante Producte (Amalinsäure, Cholestrophan), welche zu den Producten, die von der Harnsäure unter ähnlichen Verhältnissen geliefert werden, in sehr naher Beziehung stehen (vgl. § 198 am Schlusse). Das Caffein ist bezüglich seines Vorkommens im Thee und Guarana auch Thein und Guaranin genannt worden. In den Kaffeebohnen ist es in der Form von kaffeegerbsaurem Caffein-Kali enthalten (Payen). — In Betreff des Gehalts der verschiedenen Kaffee- und Theesorten an Caffein vgl. Wiggers's Jahresb. f. 1873, S. 53 u. 147.

Amalinsäure.

---

Das in den Cacaobohnen enthaltene Theobromin ist vom Caffein zunächst durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterschieden, auch von heissem Wasser und Weingeist wird es wenig gelöst, von Aether noch weniger, am meisten wird es noch von ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen. Dagegen bietet es rücksichtlich seines Verhaltens in der Wärme und gegen Reagentien mit Caffein viel Uebereinstimmung, auch ist es von diesem in der Zusammensetzung nur wenig verschieden, denn es enthält auf dieselbe Anzahl von Stickstoff- und Sauerstoffäquivalenten nur je 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger, seine Zusammensetzung und sein Aequivalent ist folglich durch die Formel $C^{14}H^8N^4O^4 = 180$ ausdrückbar, auch kann es durch Einverleibung von je 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff in Caffein übergeführt werden. Wird nämlich in eine erwärmte Lösung von Theobromin in Salmiakgeist salpetersaures Silberoxyd eingetragen, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der sich anfangs in dem überschüssigen Salmiakgeist löst, beim Erhitzen aber, indem das Ammoniak fortgeht, als farbloses krystallinisches Pulver niederfällt. Dieser bei 140° getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $C^{14}H^7AgN^4O^4$, d. h. es ist Theobromin, worin 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Silber substituirt ist, oder worin 1 Aequiv. Wasserelemente durch 1 Aequiv. Silberoxyd vertreten sind. Erhitzt man nun dieses Theobrominsilber mit Methyliodür in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°, so verwandelt es sich in Caffein unter Ausscheidung von Iodsilber, nämlich:

Theobromin.



$$C^{14}(H^7Ag)N^4O^4 + C^2H^3I = C^{16}H^{10}N^4O^4 + AgI.$$

---

§ 193. Den aethylirten Aminen (Ammoniak, dessen Wasserstoff durch Hydrocarbyle substituirt ist) schliessen sich die äthylirten Phosphine (d. h. Ammoniak, dessen Wasserstoff durch Hydrocarbyle und dessen Stickstoff durch Phosphor substituirt ist) an. Diese merkwürdigen Verbindungen wurden zuerst 1846 von P. Thénard angedeutet, später von W. Hofmann und Cahours näher erforscht. Die Erzeugungsweise ist verschiedenartig. Man lässt entweder die Verbindungen von Aetherradicalen mit Iod (Iodhaloidäthere) auf Phosphoralkalimetalle (z. B. $K^3P + 3MeI = 3KI + PMe^3$), oder phosphoriges Chlorid auf die Verbindungen von Aetherradicalen mit Zink (z. B. $PCl^3 + 3ZnAe = 3ZnCl + PAe^3$) einwirken. Die Gewinnung reiner Producte auf dem ersten Wege ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weniger auf dem letztern, doch erfordert die Aus-

Phosphorbasen oder Phosphine.

führung immerhin grosse Vorsicht wegen der heftigen Reaction zwischen den in Wechselwirkung gebrachten Materialien und der Leichtentzündlichkeit sowohl der zinkischen Aetherradicale als auch der entstehenden Phosphine.

Das Trimethylphosphin ($PMe^3$), dem gasigen Phosphorwasserstoff ($PH^3$) entsprechend, ist eine farblose Flüssigkeit von höchst widerlichem Geruche, schwimmt auf Wasser, löst sich darin nicht auf, wohl aber in Weingeist und Aether, siedet bei ungefähr 41⁰ C., nimmt an der Luft Sauerstoff auf und erhitzt sich dabei bis zur Entzündung, vereinigt sich mit Iodmethyl (MeI) zu Tetramethylphosphoniumiodür = $PMe^4I$, und dieses setzt sich mit feuchtem Silberoxyd in Iodsilber und Tetramethylphosphoniumoxydhydrat = $PMe^4O,HO$ um.

Das Triäthylphosphin ($PAe^3$) ist ebenfalls eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit von durchdringendem, betäubendem Geruche, siedet bei 127⁰ C., schwimmt auf Wasser, ist darin nicht löslich, wohl aber in Weingeist und Aether, verhält sich an der Luft dem vorhergehenden gleich, giebt mit Chlorwasserstoff eine in Wasser sehr lösliche Verbindung ($P^{H}_{Ae^3}Cl$) und diese mit Platinchlorid ein in Wasser wenig lösliches, in Weingeist unlösliches krystallinisches Doppelsalz ($P^{H}_{Ae^3}Cl,PtCl^2$). Es liefert mit Iodäthyl unter starker Erwärmung Teträthylphosphoniumiodür, und dieses geht mit feuchtem Silberoxyd in Iodsilber und Teträthylphosphoniumoxydhydrat über, dessen Lösung durch Verdunsten zu einer krystallinischen Masse eintrocknet, welche an der Luft rasch Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, überhaupt, dem Teträthylammoniumoxydhydrat (vgl. S. 401) ähnlich, als eine starke Base sich verhält. Der Destillation unterworfen, zerfällt das Teträthylphosphoniumoxydhydrat in gasiges Aethylhydrür (AeH) und Triäthylphosphinoxyd ($PAe^3,O^2$). Dieses letztere entsteht auch unmittelbar bei langsamer Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft. Es ist ein farbloser fester Körper, schmilzt in der Wärme, siedet bei 240⁰ C., ist in Wasser und Weingeist sehr löslich, verbindet sich mit Säuren, wird durch Natrium wieder zu Triäthylphosphin reducirt. — Durch dieses Verhalten in der Wärme weicht das Teträthylphosphoniumoxydhydrat wesentlich vom Teträthylammoniumoxydhydrat ab, welches beim Erhitzen in Triäthylamin, Aethylen und Wasser zerfällt, somit kein Triäthylaminoxyd liefert (vgl. S. 402).

Arsenbasen oder Arsine. Lässt man, anstatt phosphoriges Chlorid, arseniges Chlorid auf Zinkmethyl einwirken, so entsteht Trimethylarsin ($AsMe^3$), und dieses giebt mit Iodmethyl Tetramethylarsoniumiodür, welches mit feuchtem Silberoxyd zu Iodsilber und Tetramethylarsoniumoxydhydrat (S. 276 als Arsemethyliumoxydhydrat bezeichnet) sich umsetzt. — Durch Einwirkung von Iodäthyl und Arsennatrium wurde von Landolt ein Triäthylarsin ($AsAe^3$) erzeugt, dessen weiteres chemisches Verhalten dem des Trimethylarsins gleicht. Den Arsinen entsprechen die Stilbine, welche zunächst von Loewig durch Einwirkenlassen von Iodätheren auf Antimonkalium (durch Glühen von Brechweinstein im bedeckten Tiegel erhalten) und Destillation dargestellt und in Verbindung mit Schweizer näher erforscht wurden (vgl. a. a. O.).

(Bei allen vorstehenden Erörterungen sind ebenfalls die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten, ebenso auch in dem nachstehenden Abschnitte.)

## Stickstoff und Kohlenstoff.

### Cyan und die demselben sich anreihenden Verbindungen.

Bildung von Cyan. § 194. Kommt Kalium im Entstehungsmomente mit Kohlenstoff und Stickstoff in Wechselwirkung, so werden diese beiden dadurch disponirt, zu einem Körper sich zu verbinden, welcher dem Kalium gegenüber den Sauerstoff zu vertreten vermag, d. h. als Oxygenoïd sich verhält. Man hat dieses zusammengesetzte Oxygenoïd Cyan genannt, weil es, mit Eisen

in gewissen Verhältnissen verbunden, einen schönen blauen Körper (das sogenannte Berlinerblau) erzeugt; es entsteht folglich Cyankalium oder Kaliumcyanid. Dieses ist z. B. der Fall, wenn stickstoffhaltige Kohle (bei nicht allzuhoher Temperatur gewonnene Blutkohle, Hornkohle, Lederkohle u. dgl.) mit wasserleerem kohlensauren Kali gemengt geglüht wird. — In dem Glührückstande ist Cyankalium enthalten. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird letzteres gleichzeitig mit den übrigen aus den Materialien abstammenden, in Wasser löslichen Einmengungen aufgelöst. Diese Lösung nannte man früher Blutlauge (*Lixivium Sanguinis*), weil man sich vorzugsweis der Blutkohle zu deren Bereitung bediente. Die in eisernen Kesseln eingedampfte Blutlauge liefert durch Abkühlen ein krystallisirtes Salz, das sogenannte Blutlaugensalz, von dem man in früherer Zeit annahm, dass es in der Blutlauge bereits fertig gebildet enthalten sei, daher auch der Name. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass es in Folge einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem in der Blutlauge enthaltenen Cyankalium und dem Material der eisernen Kessel entstehe, daher auch diese bei solchem Verfahren sehr rasch zerstört werden. Man erkannte, dass das Blutlaugensalz eine Verbindung sei von Cyankalium mit Cyaneisen, daher auch dessen späterer Name Cyaneisenkalium oder Kaliumeisencyanür. Nachdem in neuerer Zeit vielfach die Bildung von Cyankalium auf Kosten atmosphärischen Stickstoffs beobachtet worden, z. B. beim Hohofenprocesse, ist es auch gelungen, dasselbe durch Weissglühen von mit kohlensaurem Kali getränkter vegetabilischer Kohle in einem Strome entsauerstoffter atmosphärischer Luft oder von Ammoniakgas in grossem Maassstabe zu erzeugen und nachträglich auf nassem Wege durch Digestion mit fein gemahlenen eisenoxydulhaltigen Mineralien (Magneteisenstein, Spatheisenstein) in Cyaneisenkalium zu verwandeln. Durch Behandlung dieses letzteren mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd kann dessen Cyan auf Quecksilber übertragen und Cyanquecksilber gewonnen werden, aus welchem das Cyan auf ähnliche Weise sich trennen lässt, wie der Sauerstoff vom Quecksilberoxyd.

Was man unter Blutlauge versteht.

Das Cyan ist isolirbar.

Ausser in den angeführten Fällen findet Bildung von Cyanverbindungen noch bei zahlreichen chemischen Vorgängen statt, so bei der Entmischung, Gährung und Fäulniss vieler stickstoffhaltiger organischer Körper, bei der Verbrennung ammoniakhaltigen Leuchtgases, bei der trockenen Destillation oxalsauren und ameisensauren Ammons (vgl. S. 341 u. § 195 am Schlusse) u. s. w.

Das Cyan hat seinen Namen daher, dass es, wie oben erwähnt, einen Bestandtheil des sogenannten Berlinerblau's oder Preussischblau's bildet, das im Wesentlichen aus Cyan und Eisen besteht und dessen zufälliges Entstehen die Entdeckung des Cyans veranlasste. Früher wurde es daher *Principium tingens Coerulei Berolinensis* (Scheele), dann *Cyanogenium* (Gay-Lussac), also blauerzeugender Stoff, Blaustoff genannt. Das Cyan ist unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas, dessen spec. Gew. = 1,802, von widerlichem, stechendem Geruche, unathembar, giftig, durch Druck und Kälte (4—5 Atmosphären bei — 18° C.) verflüssigbar, in sehr niederer Temperatur (— 40°) sogar krystallisirbar, lässt sich entzünden und verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlensäure unter Ausscheidung von Stickgas. 1 Vol. Cyangas verbraucht hierbei 2 Vol. Sauerstoffgas und liefert ein Gemeng aus 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas. Nun wiegt ein Volum Cyangas (das

Aeltere Namen des Cyans und dessen Zusammensetzung.

Gewicht eines Volums atmosphärischer Luft = 100 gesetzt) 180,2, 1 Volum Stickgas 97,1, folglich sind im Cyan auf 97,1 Stickstoff 83,5 Kohlenstoff enthalten. — 1 Volum Wasser absorbirt $4^1/_2$ Volume, Aether 5 Volume, Weingeist 25 Volume Cyangas. Die Lösungen, besonders aber die wässerige, zersetzen sich jedoch sehr bald, werden braun und enthalten mannigfaltige unter Theilnahme von Wasserelementen entstandene neue Producte. Säuren wirken der Zersetzung entgegen, und hat man der wässerigen Lösung nur eine sehr geringe Menge Weinaldehyd zugefügt, so tritt keine Bräunung ein und das Cyan geht einfach unter Aneignung von 2 Molecülen Wasserelementen in Oxamid (vgl. S. 388) über.

Chemisches Verhalten des Cyans.

Das Cyan ist wie Chlor, Brom, Iod sowohl säurebildend, als auch säurungsfähig. Sein Atomwerth ist 26 = $C^2N$ oder CN (wenn C = 12), wird gewöhnlich durch Cy ausgedrückt und schliesst 2 Volume desselben in Gasform ein, ähnlich wie bei Chlor, Brom und Iod. Die sogenannte Blausäure ist Wasserstoff durch Cyan gesäuert, also Wasserstoffcyanid = HCy; die Cyansäure ist Cyan durch Sauerstoff gesäuert, also Sauerstoffcyansäure = CyO, wovon es mehrere polymere Modificationen giebt (vgl. § 198 u. 199). Letzteres gilt auch von den auf mittelbarem Wege darstellbaren Verbindungen des Cyans mit Chor, Brom und Iod, ebenso vom Cyan selbst (vgl. S. 445). — Mit Metallen vereinigt sich das Cyan theils unmittelbar (Kalium, Natrium), theils mittelbar, so z. B. beim Zusammenbringen von Cyanwasserstoff mit in Wasser oder Weingeist gelösten (Kaliumoxyd), oder in Wasser suspendirten (Quecksilberoxyd), oder in Salpetersäure (Silberoxyd), oder in verdünnter Essigsäure (Zinkoxyd) gelösten Oxyden, oder endlich durch Wechselzersetzung von löslichen Cyanmetallen und anderen Metallsalzen, zu Cyanmetallen (*Cyaneta*), früher irrthümlich auch blausaure Salze (*Sales hydrocyanici s. borussici*) genannt.

Cyanalkalimetalle.

Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und werden dadurch je nach der Quantität des Wassers mehr oder weniger vollständig zersetzt in Oxydhydrate und Cyanwasserstoff, daher auch ihre grosse Giftigkeit. Von den Schwermetallen verbinden sich einige in mehreren Verhältnissen mit Cyan, so Eisen. Die cyanärmste Verbindung wird in solchem Falle Cyanür (z. B. Eisencyanür, *Cyanetum ferrosum*), die cyanreichere Cyanid (z. B. Eisencyanid, *Cyanetum ferricum*) genannt. Die Cyanschwermetalle sind mit Ausnahme des Cyanquecksilbers in Wasser unlöslich. Manche werden durch verdünnte Säuren leicht zersetzt unter Erzeugung von Cyanwasserstoff (z. B. Cyanzink), andere nur sehr schwierig (Cyaneisen, Cyannickel); die ersteren wirken daher giftig, die letzern nicht. — Die Cyanmetalle sind ausgezeichnet durch die Neigung, sich unter einander zu Doppelcyanmetallen zu vereinigen, von denen diejenigen, welche aus einem Cyanschwermetalle und einem Cyanalkalimetalle bestehen, mehrentheils in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind. Chlorwasserstoffsäure damit erhitzt, veranlasst jedoch in den allermeisten Fällen die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, welche leicht durch den Geruch und an den dieser Säure eigenthümlichen Reactionen erkannt werden kann. Das wichtigste unter diesen Doppelcyanmetallen ist das mehrerwähnte Blutlaugensalz, insofern es wesentlich als Material dient zur Gewinnung der meisten übrigen Cyanverbindungen. Es ist Cyankalium + Eisencyanür mit Krystallwasser, entsprechend den Verhältnissen 2KCy, FeCy + 3HO (vgl. § 224, wo auch die neuere Anschauungsweise erörtert ist).

Cyanschwermetalle.

Von den in Wasser löslichen Verbindungen von Cyanalkalimetallen mit Cyanschwermetallen sind manche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzbar unter Ausfällung des Schwermetalls als Schwefelverbindung (so die alkalischen Doppelcyanüre des Silbers, Quecksilbers, Cadmiums), andere dagegen werden nicht zersetzt (so die Doppelcyanüre des Mangans, Kobalts, Nickels, Eisens,

Goldes, Platins, Kupfers). — Die Doppelcyanmetalle aus zwei Schwercyanmetallen bestehend, sind in Wasser unlöslich, werden aber durch Digestion mit Kalilauge zersetzt unter Bildung eines löslichen alkalischen Doppelcyanürs und Ausscheidung des einen Schwermetalls als Oxyd. — In der Hitze, bei Ausschluss der Luft, verhalten sich die Cyanmetalle sehr verschieden, je nach der Art des Metalles. Die Cyanalkalimetalle werden nicht zersetzt; bei Luftzutritt nehmen sie Sauerstoff auf und gehen in Cyansäure-Salze über; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entstehen kohlensaure Salze und Ammoniak. Viele Cyanschwermetalle liefern regulinisches Metall, Kohle und Stickgas (z. B. Cyankupfer), andere liefern regulinisches Metall, Cyangas und Paracyan (z. B. Cyanquecksilber), noch andere liefern Cyangas, Metall und Paracyanmetall (z. B. Cyansilber). Das Paracyan ist eine starre polymere Modification des Cyans, welche durch stärkeres Erhitzen in gasförmiges Cyan übergeht, und sich daher zu letzterem so verhalten dürfte wie rother Phosphor zu weissem.

Paracyan.

## Cyanwasserstoff.



$H,C^2N$ oder $HCy = 27$.

(*Cyanidum hydricum s. Acidum cyanhydricum.*)

Cyanwasserstoff.

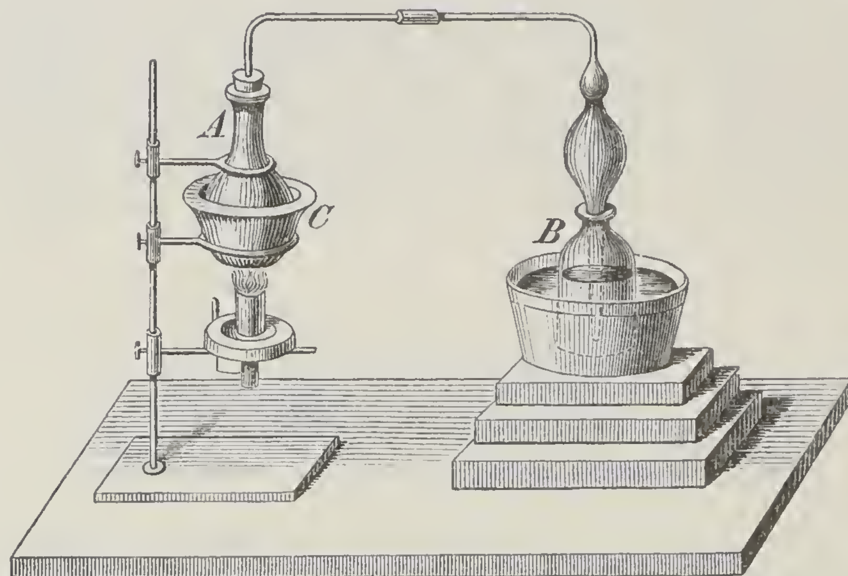
§ 195. Der Cyanwasserstoff ist bei einer + 26° C. übersteigenden Temperatur ein farbloses entzündliches Gas, dessen specif. Gew. = 0,946, von höchst betäubendem Geruch und lebenvernichtender Wirkung; unterhalb der angegebenen Temperatur und bei vollkommener Entwässerung stellt derselbe eine farblose Flüssigkeit dar von 0,696 spec. Gew. bei + 18° C., welche bei + 26,5° C. siedet und bei — 15° C. zu einer weissen faserigen Masse erstarrt. Das Cyanwasserstoffgas ist in Wasser und Weingeist in reichlicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche Geruch und Giftigkeit des Gases besitzt. Aus einer nicht allzuverdünnten wässerigen Blausäure scheidet Chlorcalcium wasserleere Blausäure ab in Form einer aufschwimmenden äusserst beweglichen Flüssigkeitsschicht, doch behält die Salzlösung noch Blausäure zurück. Was man gewöhnlich Blausäure (*Acidum borussicum s. hydrocyanicum s. hydrocyanatum*) nennt, ist eine solche Auflösung dieses Körpers in Wasser oder Weingeist von bestimmtem, gesetzlich vorgeschriebenem Gehalte, und wird bereitet, indem man das durch Zersetzung von Blutlaugensalz mittelst verdünnter Schwefelsäure erzeugte Gas durch Wasser oder Weingeist verschlucken lässt. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten folgendermaassen:

Bereitung der offic. Blausäure.

Man giesst in den Kolben *A* (Fig. 111) eine erkaltete Mischung aus 5 Gewichtstheilen reiner concentrirter Schwefelsäure und doppelt so viel Wasser, schüttet dann 8 Theile fein zerriebenes Blutlaugensalz hinzu, schüttelt wohl um, verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem durchbohrten Kautschuckstöpsel, worin ein im rechten Winkel gebogenes Rohr angebracht ist, das mittelst eines Stückes Kautschuckrohres mit einem zweiten ähnlichen Rohre verbunden ist, dessen senkrechter, bauchförmig erweiterter Theil in das Gefäss *B*, worin 4—6 Theile destillirtes Wasser enthalten sind, einige Linien unter der Oberfläche des Wassers ausmündet. Das Gefäss selbst wird in eine Schaale mit kaltem Wasser gestellt, dessen Fugen aber unverschlossen gelassen. Der Kolben *A* steht in der kupfernen Schaale *C*, welche mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von rohem Chlorcalcium gefüllt ist. Man erhitzt letztere zum Sieden und erhält sie dabei unter zuweiligem Nachgiessen von heissem Wasser so lange, als noch Gas entwickelt wird, worauf man das Ganze erkalten lässt. Man kann die Erhitzung auch unmittelbar über der Weingeistflamme mit untergelegtem Drahtnetz ausführen. Ein Uebersteigen kann, wie leicht ersichtlich, nicht stattfinden (man kann

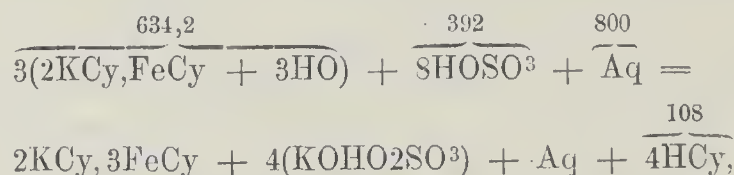
auch einen, dem durch Fig. 107 S. 388 dargestellten ähnlichen Apparat benutzen, die Trichterröhre dient hier als Sicherheitsröhre). Man zieht endlich das eine rechtwinkelige Rohr aus dem verbindenden Kautschuckrohre heraus, worauf so-

Fig. 109.




Aetiologie des Vorgangs.

gleich die in den bauchförmigen Theil aufgestiegene Flüssigkeit herabsinkt, prüft die Flüssigkeit quantitativ auf ihren Blausäuregehalt und verdünnt sie mit der erforderlichen Wassermenge. — Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:



$$\overbrace{3(2KCy,FeCy + 3HO)}^{634,2} + \overbrace{8HOSO^3}^{392} + \overbrace{Aq}^{800} =$$

$$2KCy,3FeCy + 4(KOHO2SO^3) + Aq + \overbrace{4HCy}^{108},$$

d. h. es werden von Cyankalium des Blutlaugensalzes ⅔ in zweifach-schwefelsaures Kali und Cyanwasserstoff verwandelt, während das Uebrige mit dem ganzen Eisencyanür zu einem unlöslichen, durch verdünnte Schwefelsäure nicht weiter zerlegbaren Körper verbunden bleibt. Dieser Körper ist 2KCy3FeCy; er wird mit der Luft in Berührung allmälig blau, indem derselbe unter Aufnahme von Sauerstoff in Kalium-Eisencyanür, Eisencyanürcyanid und Eisenoxydhydrat übergeht, nämlich



$$3(2KCy3FeCy) + 1\tfrac{1}{2}O = 3(2KCy,FeCy) + 3FeCy,Fe^2Cy^3 + \tfrac{1}{2}Fe^2O^3.$$

Sobald die Operation vollendet ist, wird das Präparat bezüglich seines Gehaltes an Cyanwasserstoff mittelst Höllensteinlösung quantitativ geprüft und nun je nach dem Befunde mit der angemessenen Menge destillirten Wassers oder Weingeistes verdünnt.

Quantitative Prüfung der Blausäure.

Fig. 110.



1. Die quantitative Prüfung mittelst Höllensteinlösung kann auf eine dreifache Weise ausgeführt werden:

a. Man wägt in einem Kölbchen (Fig. 110), worin sich bereits etwas Wasser befindet, eine beliebige Menge (1—3 Grm.) von der fraglichen wässerigen Blausäure ab und fügt dann von einer beliebigen Höllensteinlösung unter Umschütteln so lange hinzu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden und ein weiterer Zusatz des Reagens keine Trübung mehr veranlasst. Man sammelt den Niederschlag (Cyansilber) in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt dann bei der Temperatur des kochenden Wassers trocken werden und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Die Gewichtszunahme

des inneren Filters entspricht dem Gewichte des aus der in Anwendung genommenen Blausäuremenge gewonnenen Cyansilbers, welches durch 5 getheilt die entsprechende Menge reiner Blausäure kennen lehrt.

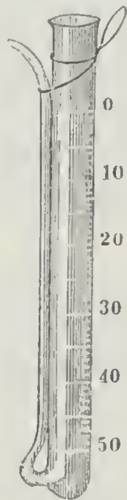
$$\overbrace{AgCy}^{\text{Cyansilber.}} = 134 = \overbrace{HCy}^{\text{Blausäure.}} = 27, \text{ folglich}$$

$$\frac{134}{27} = 5, \text{ demnach } \frac{xAgCy}{5} = xHCy.$$

Quantitative Prüfung der Blausäure

b. Man verfährt so wie im Vorhergehenden, benutzt aber eine Höllensteinlösung von genau bekanntem Gehalt an geschmolzenem reinen Höllenstein (am besten eine solche Lösung, welche in 100 Gewichtstheilen 6,3 Gewichtstheile, oder in 100 K.-C. 6,3 Grm. Höllenstein enthält), von welcher man zu der mit Wasser verdünnten Blausäure so lange unter jedesmaligem starken Schütteln zufügt, als noch Trübung eintritt, aber nicht mehr, und bestimmt dann wieviel hierzu entweder dem Gewichte oder dem Volum (mittelst einer in $^1/_{10}$ K.-C. getheilten Bürette Fig. 111) nach verbraucht worden. Die verbrauchte Menge Höllenstein mit 6,3 getheilt, giebt als Quotienten die entsprechende Blausäure.

Fig. 111.




nach Liebig.

$$\overbrace{AgONO^5}^{\text{Höllenstein.}} = 170 = \overbrace{HCy}^{\text{Blausäure.}} = 27, \text{ folglich}$$

$$\frac{170}{27} = 6{,}3, \text{ demnach } \frac{xAgONO^5}{6{,}3} = xHCy.$$

c. Man wägt in einem Kölbchen, worin bereits etwas reines Wasser enthalten ist, eine beliebige Menge (1—3 Grm.) von der fraglichen Blausäure ab, fügt zunächst einige Tropfen Aetzkalilösung, und darauf von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge der titrirten Höllensteinlösung hinzu, bis die beim jedesmaligen Zusatze entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Die verbrauchte Menge Höllenstein durch 3,15 getheilt giebt die entsprechende Menge reiner Blausäure zu erkennen.

$$\overbrace{2(H,Cy)}^{\text{Blausäure.}} = 54 + 2KO + \overbrace{AgONO^5}^{\text{Höllenstein.}} = 170 = 2HO + KONO^5 + KCy,AgCy$$

$$\text{folglich } \frac{170}{54} = 3{,}15, \text{ demnach } \frac{xAgONO^5}{3{,}15} = xHCy.$$

Jeder weitere Ueberschuss an Silberlösung ruft eine weitere Bildung und Abscheidung von Cyansilber hervor, welches wegen unzureichender Menge an Cyankalium nicht mehr gelöst bleiben kann.

Auch mit Benutzung einer genau titrirten Iodlösung (vgl. S. 152) kann auf maassanalytischem Wege die qualitative Bestimmung des Säuregehalts einer wässerigen Blausäure rasch und mit grosser Präcision ausgeführt werden (vgl. Handb. etc. S. 30).

---

Erkennung der Blausäure.

Die wässerige Blausäure ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem verletzenden Geruche, deren Gehalt an Blausäure qualitativ (wenn sie nämlich nicht selbst bereitet worden) durch verschiedene eigenthümliche Reaction erkannt werden kann, nämlich:

a. durch Berlinerblaubildung: man verdünnt etwas mit Wasser, setzt einige Tropfen Kalilauge hinzu, schüttelt, versetzt mit etwas officineller (eisenchloridhaltiger) Eisenchlorürflüssigkeit, schüttelt abermals um und vermischt nun mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction. Die Mischung erscheint nun durch suspendirtes Berlinerblau mehr oder weniger dunkelblau gefärbt. — Dieser Erfolg beruht darauf, dass a) beim Zusammenbringen von eisenchloridhaltiger Eisenchlorürlösung mit Kali gleichzeitig Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat entstehen und gefällt werden, b) dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff,

Kaliumoxyd und Eisenoxydul die Bildung von Kaliumeisencyanür veranlasst wird, endlich e) dass beim Zumischen von Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss das überschüssige Eisenoxydoxydulhydrat gelöst wird und nun die gewöhnliche Reaction zwischen Kaliumeisencyanür und Eisenchlorürchloridlösung zum Vorscheine kommt;

b. durch Eisenrhodanidbildung: man giesst in ein kleines flaches Porcellanschälchen oder in den umgewendeten Deckel eines kleinen Porcellantiegels etwas von der fraglichen Blausäure, fügt dann einige Tropfen gelbes Schwefelammonium hinzu, setzt das Schälchen oder den Deckel auf ein anderes Gefäss, worin Wasser siedet, lässt bei dieser Temperatur eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit etwas Wasser auf und fügt einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu — die Mischung färbt sich blutroth. — Dieser Erfolg wird dadurch bedingt, dass beim Aufeinanderwirken von Cyanwasserstoff und Schwefelammonium Ammoniumrhodanür entsteht ($H,C^2N + AmS^3 = HS + AmC^2NS^2$), welches bei der Temperatur des kochenden Wassers sich nicht verflüchtigt, was aber mit dem übersehüssigen Schwefelammonium der Fall ist, beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid aber zu Chlorammonium und Eisenrhodanid sich umsetzt, dessen Lösung durch eine blutrothe Farbe charakterisirt ist;

c. durch Iodcyanbildung: man verdünnt etwas von der fraglichen Flüssigkeit mit Wasser, fügt zunächst etwas Salpetersäure, sodann salpetersaure Silberoxydlösung hinzu, schüttelt, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst vollständig aus, trocknet, vermischt endlich zunächst mit etwas Quarz- oder Glaspulver, hierauf mit dem Gewichte nach etwa gleichviel trockenen Iods, füllt das Gemisch in ein Kölbchen und erhitzt über der Weingeistlampe — es entsteht Iodcyan, welches sich oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt von langen weissen zarten Nadeln condensirt. Durch diese Bildung von Iodcyan unterscheidet sich Cyansilber von dem sehr ähnlichen Chlor- und Bromsilber;

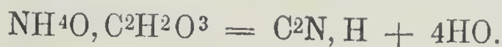
d. durch Quecksilberreduction: man versetzt etwas von der fraglichen Flüssigkeit mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung — unter Bildung von Quecksilbercyanid scheidet sich regulinisches Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers ab (vgl. S. 449).

---

Prüfung der Blausäure.

Die Güte der medicinischen Blausäure wird wesentlich durch den gesetzmässigen Gehalt an wasserleerer Blausäure bedingt, was nach einer der im Vorhergehenden beschriebenen Methoden ermittelt wird. Hierbei ist aber nicht ausser Acht zu lassen, dass die Bestimmung aus dem erzeugten Cyansilber oder aus der zur Ausfällung verbrauchten Menge des salpetersauren Silberoxyds nur in dem Falle zulässig ist, wo Chlorwasserstoff oder Chlormetalle nicht gleichzeitig vorhanden sind. In solchen Fällen ist nur die von Liebig'sche Methode (vgl. S. 447. c.) anwendbar. Dass übrigens die Blausäure überhaupt keine Salzsäure enthält, ergiebt sich, wenn man etwas davon mit reinem Salmiakgeist oder mit etwas von einer Lösung von reinem Borax versetzt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, etwas reine Salpetersäure zufügt und nun mit Silberlösung prüft — bei Anwesenheit von Salzsäure ist im ersten Falle Chlorammonium, im zweiten Chlornatrium zurückgeblieben, und es entsteht bei der Prüfung ein käsigweisser Niederschlag von Chlorsilber; gegenfalls findet keine Reaction statt, weil alle Blausäure während der Verdunstung entwichen. Im Allgemeinen lässt sich die Anwesenheit einer fremden Säure überhaupt auch mittelst einer Auflösung des Geoghegan'schen Salzes (KCy, HgI) ermitteln, aus welcher jede Säure, mit Ausnahme der Blausäure, rothes Iodquecksilber ausfällt. Doch darf die fragliche Blausäure keinen Weingeist enthalten, weil dieser das Iodquecksilber in Auflösung zurückhalten würde. Bei übrigens richtigem Blausäuregehalt ist eine Spur einer fremden Säure für die medicinische Anwendung der Blausäure ohne Nachtheil und schützt vielmehr dieselbe vor dem Verderben, welches so leicht eintritt, wenn die Blausäure auch nur eine kleine Spur Ammoniak enthält, aus dem zur Absorption des Blausäuregases angewandten Wasser herrührend, daher man auch, um solchem Verderben zuvorzukommen, der fertigen officinellen Säure auf 30 Grm. etwa 1 Tropfen Phosphorsäure zusetzen kann. Das beginnende Verderben giebt sich durch den Eintritt einer bräunlichen Färbung zu erkennen.

welcher bald eine Verdickung und Absatz einer braunen festen Substanz (Azulminsäure) folgt. Destillirt man Blausäure, welche sich zu bräunen beginnt, für sich, so bräunt sich das farblose Destillat wieder schnell; destillirt man sie aber nach vorgängigem Zusatze von etwas Phosphorsäure, welche das Ammoniak zurückhält, so tritt eine abermalige Zersetzung nicht ein. Doch ist nun eine abermalige quantitative Festellung nothwendig.



Mässig starke Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandeln den Cyanwasserstoff unter Mitwirkung von Wasser allmälig in Ameisensäure und Ammoniumoxyd, welches im ersten Falle mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd ($= C^2N,H + 4HO + SO^3 + Aq. = C^2HO^3 + NH^4O,SO^3 + Aq.$), im zweiten Falle mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorammoninm sich umsetzt ($= C^2N,H + 3HO + HCl + Aq. = C^2HO^3 + NH^4Cl + Aq.$). Ist die Schwefelsäure sehr concentrirt, so entseht Kohlenoxydgas, das Zersetzungsproduct der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure $= C^2HO^3 + xHOSO^3 = 2CO + xHOSO^3 + HO$ (vgl. S. 332). Cyanwasserstoff und Mineralsäuren,

Dieselbe Umsetzung in Ameisensäure und Ammon erleidet die Blausäure beim Erwärmen mit einem Ueberschusse eines fixen Alkalis. Es entsteht ein ameisensaures Salz und Ammon, welches als Ammoniak entweicht. Umgekehrt zerfällt ameisensaures Ammon bei raschem Erhitzen in einer Retorte in Blausäure und Wasser (vgl. S. 334), nämlich: und Alkalien.

$$NH^4O,C^2H^2O^3 = C^2N,H + 4HO.$$

Viele basische Metalloxyde werden beim Zusammenbringen mit Blausäure in Wasser und Cyanmetalle verwandelt, so Silberoxyd und Quecksilberoxyd, gleichviel ob sie frei oder mit einer Säure verbunden der Einwirkung der Blausäure ausgesetzt werden. Das Cyansilber fällt nieder, das Cyanquecksilber bleibt gelöst und es findet nun beim Zusatz eines Alkalis keine Fällung von Quecksilberoxyd mehr statt. Bringt man anstatt Quecksilberoxydlösung Quecksilberoxydullösung mit Blausäure zusammen, so entsteht dieselbe Cyanquecksilberverbindung (HgCy), aber gleichzeitig wird regulinisches Quecksilber in Gestalt eines grauen Pulvers abgeschieden (nämlich: $Hg^2ONO^5 + HCy = HgCy + Hg + HONO^5$), denn Quecksilbercyanür existirt nicht. Zinkoxyd, Kobalt-, Nickel- und Bleioxyd werden aus ihrer Auflösung in Essigsäure durch Cyanwasserstoff als Cyanmetalle niedergeschlagen, nicht aber, wenn sie mit einer starken Säure verbunden sind. Blausäure, mit einem Alkali (Kali, Natron, Kalk, Magnesia) und Eisenoxydulhydrat oder einem Eisenoxydulsalz zusammengebracht, veranlasst sogleich die Bildung von alkalischem Eisencyanür (Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumeisencyanür). Hierauf beruht die Wirksamkeit eines in Wasser suspendirten Gemisches aus Eisenoxydulhydrat und gebrannter Magnesia als Gegenmittel beim Genuss von Blausäure oder in Wasser gelöstem Cyankalium, wofern es nämlich augenblicklich nach dem Genusse dieser Gifte gereicht werden kann. Cyanwasserstoff und Schwermetalloxyde. Gegengift der Blausäure.

## Amygdalin und blausäurehaltige destillirte Wässer.

§ 196. Bittere Mandeln mit Wasser zu einem dünnen Brei zerstossen und dann der Destillation unterworfen, liefern ein blausäurehaltiges Destillat, welches unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum concentrata* officinell ist. Die Blausäure findet sich jedoch nicht fertig gebildet in den bittern Mandeln vor, sondern sie ist ein Product der Entmischung eines anderweitigen Bestandtheils der bittern Mandeln, welcher Amygdalin oder auch Mandelbitterstoff genannt wird, weil er der Träger des bitteren Geschmacks der bittern Mandeln ist.

Um das Amygdalin darzustellen, werden 6 Pfund bittere Mandeln zerstossen, dann durch Auspressen unter Anwendung gelinder Wärme von dem grössten

Darstellung des Amygdalins.

Theile des darin enthaltenen fetten Oels befreit, darauf abermals zerstossen und in dem S. 67 beschriebenen Apparate mit 12 Pfund Weingeist von 90—95 % heiss ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird nach dem Erkalten durch ein leinenes Tuch durchgeseiht und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch zweimal wiederholt. Zuletzt wird der Rückstand ausgepresst. Die vereinigten trüben Auszüge werden von Neuem erwärmt, erkalten gelassen, darauf filtrirt, das Filtrat bis auf ¼ abdestillirt, der Rückstand noch warm in eine geräumige, zuvor etwas erwärmte Flasche gegossen und nach dem Erkalten ein gleiches Volum Aether hinzugefügt, wodurch das in ätherischem Weingeist unlösliche Amygdalin ausgefällt wird. Nach 24 Stunden wird die ätherhaltige Flüssigkeit mittelst eines Seihetuches von dem Amygdalin getrennt und letzteres dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden fetten Oele möglichst befreit. Die ätherische Flüssigkeit wird, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden, einer fractionirten Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, wodurch sowohl der Aether, als auch der grösste Theil des Weingeistes wieder gewonnen werden kann, letzterer allerdings in etwas wasserreicherem Zustande als zuvor. Um das Amygdalin vollständig vom fetten Oele zu befreien, wird es in einer Flasche mit Aether, wozu man den wieder gewonnenen anwenden kann, geschüttelt, filtrirt und so lange mit Aether gewaschen, als ein Tropfen, auf einer Wasserfläche verdampft, noch eine sichtbare Oelhaut zurücklässt. Darauf wird es in heissem Weingeist gelöst, die Lösung heiss filtrirt und erkalten gelassen, während dessen es dann in blendend weissen perlmutterglänzenden Schuppen herauskrystallisirt. Gute bittere Mandeln liefern bis gegen 3 % Amygdalin.

Dessen Eigenschaften.

Das reine Amygdalin schmilzt beim Erwärmen auf Platinblech zu einer anfangs farblosen und dann sich bräunenden Flüssigkeit, entwickelt weisse Dämpfe von bittermandelähnlichem Geruche, welche leicht Feuer fangen, und hinterlässt endlich eine leicht verbrennliche Kohle. Es ist in Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, reichlich löslich in heissem Weingeist. Von kaltem Wasser bedarf es 15 Theile zur Lösung. Diese Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt schwach bitter, reagirt neutral und übt auf Auflösungen von Metallsalzen keine Reaktion aus; doch wird das darin enthaltene Amygdalin allmälig zersetzt, unter Bildung von Amygdalinsäure (vgl. § 197 am Schluss), wenn die Lösung sowohl durch verdünnte Schwefelsäure angesäuert, als auch wenn dieselbe durch fixes Alkali alkalisch gemacht und dann bis zum Sieden erhitzt wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird Amygdalin mit purpurrother Farbe gelöst; mit verdünnter Schwefelsäure und etwas gepulvertem Braunstein erwärmt, giebt es ätherisches Mandelöl aus, welches sofort durch den Geruch erkannt wird. Dasselbe findet statt, wenn es in einer Emulsion von süssen Mandeln gelöst wird. Es enthält in 100 Theilen 3,069 Stickstoff, 5,820 Wasserstoff, 52,976 Kohlenstoff und 38,135 Sauerstoff, welche Verhältnisse der empirischen Formel $NC^{40}H^{27}O^{22}$ entsprechen. Beim Auskrystallisiren aus der wässerigen Lösung nimmt es $10\frac{1}{2}$ % oder 6 Aequivalente Krystallwasser auf. In Wasser gelöst und mit gewissen Gährungserregern, besonders der sowohl in den bittern, als auch in den süssen Mandeln enthaltenen eiweissartigen Substanz, Emulsin oder auch Synaptas genannt, in Berührung, zerfällt Amygdalin allmälig in

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Molecül | Blausäure | = | $NC^2H$ | = 27 |
| 1 | ,, | Bittermandelöl | = | $C^{14}H^6O^2$ | = 106 |
| 2 | ,, | Zucker | = | $C^{24}H^{20}O^{20}$ | = 324 |
| | | | | $NC^{40}H^{27}O^{22}$ | = 457. |

Der Zucker geht im Ausscheidungsmomente durch Aufnahme von Wasser in Glycose über. Durch dieses Verhalten des Amygdalins wird eben die

Eigenthümlichkeit des Bittermandelwassers bedingt, welches mit Zugrundlegung der von Pettenkofer aus seinen höchst interessanten Versuchen (Buchner's n. Repert. der Pharm. B. X. S. 337 u. ff.) gewonnenen Erfahrungen am rationellsten folgendermaassen bereitet wird:

Bereitung des Bittermandelwassers nach Pettenkofer.

Eine beliebige Menge trockene bittere Mandeln werden nach Entfernung allen Staubes und noch vorhandener Holzschaale gröblich zerstossen, das Pulver wird in einem kupfernen Kessel unter beständigem Umrühren im Dampfbade bei einer 50 ° C. nicht übersteigenden Temperatur vorsichtig erwärmt und hierauf in einer erwärmten Presse möglichst stark ausgepresst, wodurch der grösste Theil des fetten Oels als Nebenproduct gewonnen wird. Letzteres ist mit dem fetten Oele der süssen Mandeln vollkommen identisch. Der erhaltene Presskuchen wird von Neuem und möglichst fein zerstossen, $\frac{1}{12}$ davon bei Seite genommen, das übrige aber nach und nach in einem kupfernen Kessel über freiem Feuer bis zum lebhaften Sieden erhitztes Wasser, ohne das Sieden zu unterbrechen, unter fortdauerndem Umrühren eingetragen und nachträglich das Kochen noch eine kurze Weile unterhalten. Man giesst hierauf in einen leinenen Beutel, lässt abfliessen, presst aus, rührt den Pressrückstand nochmals mit Wasser an und presst abermals aus. Sollte die zuletzt gewonnene Flüssigkeit noch einen merklichen bittern Geschmack besitzen, so kann diese letzte Operation noch einmal wiederholt werden. Mit der von der letzteren Pressung erhaltenen Flüssigkeit wird der bei Seite genommene 12. Theil des Presskuchens zu einer Emulsion angestossen, diese der übrigen erkalteten gesammten Flüssigkeit zugefügt, das Ganze in einem wohlbedeckten Gefässe durch 8—12 Stunden hingestellt und nach Verlauf dieser Zeit der Destillation aus der Destillirblase bei guter Abkühlung unterworfen, bis das Gewicht des Destillats dem der in Anwendung genommenen Mandeln nahehin gleichkommt. Dieses wird dann abgenommen und die Destillation fortgesetzt bis dem Betrage nach etwa noch $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ überdestillirt ist. Mit diesem zweiten Destillate wird das erstere nach Bedürfniss verdünnt, wenn die Prüfung einen höheren Blausäuregehalt als vorschriftsmässig ($\frac{1}{1000}$) erzielt, was bei richtigem Verfahren mehrentheils der Fall sein dürfte. Ein Uebersteigen oder Anbrennen des Destillirguts ist nach diesem Verfahren nicht zu befürchten. — Geschieht übrigens die Destillation nicht unmittelbar über freiem Feuer, sondern mittelst eingeleiteter gespannter Wasserdämpfe, so kann das Durchseihen und Auspressen der Mandelabkochung umgangen werden. Nach dem Erkalten der letzteren wird derselben die Emulsion zugefügt und nach 8—12stündiger Digestion die Destillation eingeleitet.

Das vorstehende Verfahren beruht darauf, dass nach der Erfahrung von Pettenkofer das in einem Theil Mandelpulver enthaltene Emulsin vollkommen ausreicht, die Umwandelung von allem in 12 Theilen Mandelpulver enthaltenen Amygdalin zu bewirken, und dass letzteres durch Auskochen viel vollständiger aus der Zellensubstanz ausgezogen wird, als durch blosse kalte Digestion. Indem aber durch das siedende Wasser alles überflüssige Emulsin coagulirt wird, wird auch anderseits die Trennung der wässerigen Amygdalinlösung von dem Mandeleiweiss, der Zellen- und Hülsensubstanz, und in Folge dessen auch die Destillation sehr erleichtert, so dass diese bei einiger Vorsicht auch ohne solche vorgängige Trennung ausgeführt werden kann, ohne dass Uebersteigen und Anbrennen eintritt, während bei nicht ausgekochtem Mandelbreie letztere Uebelstände sich bekanntlich sehr schwierig vermeiden lassen.

Manche Pharmakopöen schreiben einen Zusatz von Weingeist vor (z. B. Ph. Germ. 1872), andere nicht (z. B. Ph. Austr.). In letzterem Falle bleibt immer mehr oder weniger ätherisches Oel ungelöst, welches nachträglich vom Wasser getrennt werden soll, so dass letzteres nun in der That eine gesättigte Lösung des blausäurehaltigen ätherischen Oels in Wasser darstellt, weil die Mandeln nur sehr selten von so schlechter Beschaffenheit sein werden, dass nicht bei richtigem Verfahren das producirte Oel mehr betrage, als das Wasser aufzulösen vermag. Anders verhält es sich, wenn Weingeist, welcher die Löslichkeit des Oels erheblich vermehrt, zugesetzt wird. In solchem Falle ist je nach Beschaffenheit der Mandeln das Destillat bald mehr bald weniger vollständig mit Oel gesättigt. Noch schwankender fällt aber der Gehalt des Wassers an wirksamen Bestandtheilen aus, wenn das mit Wasser angerührte Mandelpulver ohne vorgängige Maceration

sogleich der Destillation unterworfen wird. Niemals wird man in solchem Falle auch ohne Anwendung von Weingeist eine Abscheidung von ätherischem Oele wahrnehmen und niemals wird der Blausäuregehalt des Präparats den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. — Es ist übrigens zweckmässig, den Weingeist nachträglich dem Destillate zuzusetzen; es trägt solcher zur Conservirung des Präparats wesentlich bei und ist jedenfalls dem zu gleichem Zwecke auch vorgeschlagenen Zusatze von verdünnter Schwefelsäure (allerdings nur 1 Tropfen auf 100 K.-C.) vorzuziehen.

Bei der Spaltung des Amygdalins in Blausäure, ätherisches Oel und Zucker treten übrigens die beiden ersten Producte nicht abgesondert, sondern mit einander chemisch verbunden auf, und von dieser Verbindung wird während der Destillation nur ein geringer Theil in seine Componente zerlegt. In der That giebt gut bereitetes Bittermandelwasser bei der Prüfung sowohl mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, als auch mit Höllensteinlösung unmittelbar nur eine sehr geringe Reaction; wird aber das Wasser zunächst mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, geschüttelt, dann mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, und hierauf von dem einen oder dem andern Reagens zugesetzt, so ist die nun eintretende Reaction verhältnissmässig sehr bedeutend.

Erkennung und Prüfung.

Das concentrirte Bittermandelwasser ist eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruche, neutral oder von schwach saurer Reaction, welche durch salpetersaure Quecksilberoxydullösung und ebenso durch Höllensteinlösung unmittelbar nur wenig getrübt wird, welche jedoch successiv mit etwas Aetzkaliflüssigkeit, officineller Eisenchlorürflüssigkeit und endlich mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und geschüttelt eine stark blaue Mischung liefert, woraus allmälig ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) sich absetzt. Von der Erfahrung ausgehend, dass bittere Mandeln durchschnittlich mindestens 2 Proc. wasserleeres Amygdalin enthalten, entsprechend 0,1181 % Blausäure, sollten in 1000 Gewth. unter Anwendung von 1000 Gew.th. bitteren Mandeln gewonnenen Wassers somit 1,181 Gew.th. Blausäure enthalten sein. Je nach Beschaffenheit der Mandeln, aber auch je nach der Sorgfalt, mit welcher verfahren wurde, kann die Untersuchung bald ein Plus bald ein Minus ergeben, daher auch solche Untersuchung nothwendig um einen Anhaltspunkt für die nachträgliche Regulirung des Präparats zu haben. Die neue Reichspharmakopöe normirt, wie schon erwähnt, den Blausäuregehalt zu $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10}$ Proc. Die Ermittelung geschieht folgendermaassen:

Quantitative Prüfung des Bittermandelwassers.

Man giebt in ein Setzkölbchen von passender Capacität 0,25 Grm. salpetersaures Silberoxyd, darauf 5 Grm. reines Wasser, schüttelt bis zur Auflösung, fügt dann reinen Salmiakgeist hinzu, bis die Mischung stark nach Ammoniak riecht, darauf 25 Grm. von dem fraglichen Präparate, verschliesst das Kölbchen mit einem vorher abgepassten gut schliessenden Kork, schüttelt eine Zeit lang tüchtig, und giebt schliesslich unter Schütteln officinelle Salpetersäure allmälig bis zur sauren Reaction hinzu. Man schüttelt abermals heftig, sammelt das abgeschiedene Cyansilber in einem doppelten Filter. von je gleicher Schwere, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei 100° C. und wägt, wobei das äussere Filter als Tara benutzt wird. Das Uebergewicht des innern Filters mit 5 dividirt ergiebt die entsprechende Menge Cyanwasserstoff für 25 Grm. des Präparats, und diese mit 40 multiplicirt den Gehalt in 1000 Theilen. Es ist nun leicht die erforderliche Verdünnung zu berechnen.

---

Benzoïn.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich zuweilen aus dem Bittermandelwasser, besonders solchem, welches wegen Uebersteigenseins wiederholt umdestillirt worden, ein eigenthümlicher Körper in Gestalt von feinen farblosen oder blassgeblich gefärbten Krystallnadeln aus, dessen Bildung, wenn sie einmal begonnen,

fortschreitet, so lange noch ätherisches Oel im Wasser vorhanden ist. Man hat diesen Körper Benzoin und auch Bittermandelölcampher genannt. Er ist mit dem blausäurefreien Bittermandelöl polymer, nämlich: $C^{28}H^{12}O^{4}$. Dieses Benzoin wird durch Wasserstoffentziehung in Benzil = $C^{28}H^{10}O^{4}$, und dieses durch Behandlung mit Kalihydrat unter Aneignung des Hydratwassers des letzteren in benzilsaures Kali = $KO.C^{28}H^{11}O^{5}$ übergeführt. Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascente* (z. B. mit Zink und Salzsäure) geht Benzil wieder in Benzoin über. Die im Bittermandelwasser sich bildenden Krystalle werden zuweilen aber auch zum Theile von einem anderen Umwandelungsproducte des ätherischen Oels ausgemacht, welches Benzhydramid genannt worden, besonders wenn zur Bereitung des Bittermandelwassers ammoniakhaltiges Wasser benutzt worden (was bei Befolgung des Pettenkofer'schen Verfahrens nicht wohl eintreten kann). Das Benzhydramid (Hydrobenzamid) ist sauerstofffrei und entsteht aus der wechselseitigen Einwirkung von 3 Molecülen Benzaldehyd und 2 Molecülen Ammoniak, nämlich: $3C^{14}H^{6}O^{2} + 2NH^{3} = 6HO + N^{2}C^{42}H^{18}$. Durch wasserhaltige Säuren wird es in Ammoniak und Benzaldehyd zurückgeführt; durch längere Erhitzung mit verdünnter Kalilauge wird es in das damit isomere, aber alkalische Amarin umgewandelt.

---

Dem Bittermandelwasser in qualitativer Beziehung ähnlich sind das Kirschlorbeerwasser (*Aqua Lauro-Cerasi*) und das Traubenkirschwasser (*Aqua Pruni Padi*), welche man durch Destillation von frischen Kirschlorbeerblättern und Traubenkirschblättern mit Wasser erhält. Die Besonderheit des Geruches wird durch eine geringe Menge anderweitiger Riechstoffe bedingt, welche gleichzeitig mit dem vom Amygdalingehalte dieser vegetabilischen Substanzen abstammenden blausäurehaltigen Oele überdestilliren und in dem wässerigen Destillate gelöst bleiben. Der Blausäuregehalt dieser Wässer ist übrigens bei gleichem Gewichtsverhältnisse in der Bereitung weit geringer und auch schwankender als der des Bittermandelwassers, was von dem geringeren und auch schwankenderen Gehalte dieser Pflanzentheile an Amygdalin herrührt. Kirschlorbeerwasser.

## Aetherisches Mandelöl.

§ 197. Das ätherische Bittermandelöl (*Oleum Amygdalarum aethereum*), welches den wesentlich wirksamen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, gehört an und für sich ebenfalls zu den officinellen Arzneimitteln, ist auch in chemischer Beziehung ein sehr merkwürdiger Körper, dessen nähere Erforschung wir besonders den Arbeiten von v. Liebig und Wöhler verdanken. So wie man es durch Destillation der ausgepressten und wieder zerstossenen bittern Mandeln erhält (man verfährt genau so wie bei der Bereitung des Bittermandelwassers, nur dass die Destillation etwas länger fortgesetzt und das vom Oele getrennte Destillat dann nochmals mit einem Zusatze von Kochsalz cohobirt wird, wobei man noch eine Portion Oel abgeschieden erhält), stellt es eine fast farblose oder wenig gefärbte klare ölige Flüssigkeit dar von sehr starkem Geruche nach angefeuchtetem Bittermandelpulver, in Wasser untersinkend (spec. Gewicht = 1,04—1,06) und in etwa 200 Theilen desselben zu einer klaren Flüssigkeit löslich; ein Zusatz von Weingeist oder auch eine längere Digestion in gelinder Wärme vermehren jedoch die Löslichkeit sehr. Die wässerige oder geistig-wässerige Lösung wird durch salpetersaure Quecksilberoxydullösung, ebenso durch Höllensteinlösung nur unbedeutend getrübt, giebt aber, nachdem sie zunächst mit etwas Aetzkaliflüssigkeit und hieraut mit etwas officineller Eisenchlorürflüssigkeit versetzt und geschüttelt worden, Aetherisches Bittermandelöl. Chemische Constitution des ätherischen Mandelöls.

beim Uebersäuern mit Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Es ist daher die Blausäure in dem Oele, wie schon beim Bittermandelwasser erwähnt worden, im Zustande chemischer Verbindung enthalten, und erst nach der Behandlung mit Alkali, wodurch die Verbindung getrennt wird, treten die charakteristischen Reactionen hervor. Die reine Verbindung, wie sie höchst wahrscheinlich im Momente der Spaltung des Amygdalins entsteht, würde den Verhältnissen H,Cy + $C^{14}H^{6}O^{2}$ entsprechen. Diese Verbindung ist auch in der That von Völkel künstlich dargestellt worden (vgl. Poggendorf's Ann. B. 62. S. 444). Sie enthält gegen 20 % Cyanwasserstoff, hat ein spec. Gewicht über 1,2 und siedet bei 170⁰, zerfällt aber dabei schon theilweise in freien Cyanwasserstoff und Benzaldehyd. Es ist daher das durch Destillation gewonnene ätherische Mandelöl als ein Gemisch von Benzaldehyd und mehr oder weniger unverändertem cyanwasserstoffsauren Benzaldehyd



$$(C^{14}H^{6}O^{2} + \frac{HCy,C^{14}H^{6}O^{2})}{x}$$

zu betrachten, und in der That schwankt auch der absolute Blausäuregehalt des im Handel vorkommenden ätherischen Mandelöls wohl zwischen 3 und 14 %, was daher kommt, dass, da dieser Bestandtheil bei der Anwendung des Oels als Parfüm ohne Einfluss, vielmehr nachtheilig ist, bei der Bereitung absichtlich wenig Rücksicht darauf genommen wird, einen Verlust daran zu vermeiden. In dem Maasse als der Gehalt an Cyanwasserstoff abnimmt, nimmt die Löslichkeit in Wasser zu, daher auch die nach dieser Richtung hin sehr abweichenden Angaben. Die reine Verbindung, wie sie von Völkel auf künstlichem Wege gewonnen worden, ist in Wasser fast unlöslich. Die Löslichkeit in 30 Th. Wasser kommt nur dem reinen Benzaldehyd zu.

Um den absoluten Blausäuregehalt eines käuflichen oder auch selbst bereiteten ätherischen Mandelöls festzustellen, wägt man in einem Kölbchen 100 Centigrmm. (1 Grmm.) von dem Oele ab, fügt dazu das fünffache Gewicht höchst rectificirten Weingeist, darauf 45 Grmm. (45 K.-C.) destillirtes Wasser und endlich eine Lösung von 1 Grmm. Höllenstein in überschüssigem verdünnten Salmiakgeist. Man schüttelt die Mischung eine kurze Weile und fügt dann reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu. Das abgeschiedene Cyansilber wird in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet und gewogen)*. Das Gewicht durch 5 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Blausäure.

*) Das bei diesen Prüfungen gewonnene Cyansilber wird gesammelt und kann, wenn eine gewisse Menge sich angesammelt, durch Erhitzen in einem eisernen Schälchen beim Zutritte der Luft zu Silber reducirt werden.

---

Prüfung des ätherischen Mandelöls auf Reinheit.

Das ätherische Oel des Handels ist nicht selten auch verfälscht, theils mit Weingeist, theils mit einem wohlfeileren ätherischen Oele, auch endlich mit Nitrophenyl (Nitrobenzin, Nitrobenzid), welches letztere im Handel sogar den Namen künstliches Mandelöl führt, obwohl es mit diesem, ausser im Geruche, nichts gemein hat. Die Erkennung dieser Beimengungen geschieht folgendermaassen:

Weingeist: Die Beimengung von Weingeist kann theils an dem verminderten spec. Gewicht (welche Verminderung übrigens leicht durch einen Zusatz von Chloroform ausgeglichen sein kann), theils an dem Trübewerden beim Vermischen mit klarem fetten Mandelöle, am unzweifelhaftesten aber an dem Verhalten gegen concentrirteste Salpetersäure erkannt werden. Giesst man nämlich etwas von dieser einen Reagircylinder und tröpfelt dann von dem Oele hinzu, so löst es sich letzteren in

ohne besondere Erscheinung darin auf, und auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser tritt keine Reaction ein; letztere findet aber bei weingeisthaltigem Oele sogleich statt und giebt sich durch heftiges Aufbrausen und Entwickelung gelber Dämpfe von salpetriger Säure zu erkennen. — Die quantitative Feststellung des Weingeistgehaltes, ebenso die Ermittelung etwa vorhandenen Chloroforms, geschieht erforderlichen Falls am besten durch Abdestilliren aus dem Wasserbade, bei dessen Temperatur vom ätherischen Oele selbst, welches erst zwischen 170 und 180° siedet, kaum etwas überdestillirt.

Wohlfeilere ätherische Oele können ebenfalls an dem verminderten spec. Gew. und ausserdem mittelst einer Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron erkannt werden. Erwärmt man nämlich in einem Reagircylinder etwas von einer Lösung des letzteren von 1,24—1,26 spec. Gewichts, tröpfelt dann von dem Oele hinzu, schüttelt eine Weile und verdünnt dann mit heissem Wasser, so wird das reine Oel vollständig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, während beigemischte Oele, die nicht, wie das Mandelöl, zu den aldehydartigen gehören, besonders sogenannte Camphene, ungelöst zurückbleiben und auf der wässerigen Flüssigkeit aufschwimmen.

**Unächtes Mandelöl.**

Nitrophenyl erhöht das spec. Gewicht, ebenso den Siedepunkt, wird durch eine wässerige Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron ebenfalls nicht gelöst, und kann speciell mittelst einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, ebenso auch durch Anilinbildung erkannt werden. Uebergiesst man nämlich in einem schmalen Reagircylinder ein Stängelchen geschmolzenes Aetzkali mit höchstrectificirtem Weingeist, verschliesst den Cylinder mit einem Korke, bis das Kali gelöst ist, giesst dann die Lösung in einen andern Cylinder klar ab, fügt von dem Oele hinzu, schüttelt, senkt dann den Cylinder in heisses Wasser und lässt darin ein Weilchen stehen, so erleidet die Mischung keine erhebliche Färbung und erstarrt beim Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei. Ist aber Nitrophenyl vorhanden, so färbt sich die Mischung ganz dunkelbraun. — Behufs der Prüfung auf Anilinbildung löst man etwas von dem verdächtigen Oele in stärkster Essigsäure, fügt dann reine Eisenfeile hinzu, schüttelt, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, übersättigt mit Aetznatronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drahtnetzes über der Weingeistlampe ab. Beim Vorhandensein von Anilin reagirt das Destillat alkalisch und färbt sich beim Zusatze von Chlorkalklösung violett (vgl. S. 379 u. 404).

---

**Blausäurefreies Mandelöl.**

Wird blausäurehaltiges Bittermandelöl einer fractionirten Destillation unterworfen, so steigt dessen Siedepunkt bis auf 180°. Die zuerst überdestillirenden Antheile sind sehr blausäurereich, die letzteren dagegen fast völlig davon frei. Noch leichter und vollständiger wird die Entblausäuerung erreicht, wenn man es eine Zeit lang mit einem wässerigen breiigen Gemenge aus 1 Theile gebrannter Magnesia und 4 Theilen officineller Eisenchlorürflüssigkeit digerirt, dann Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zufügt, das aufschwimmende Oel trennt und für sich rectificirt. Das also gewonnene blausäurefreie Oel ist eine farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche, welcher von dem des rohen Oels kaum verschieden ist; das spec. Gewicht ist 1,05 bei 14° C.; es siedet zwischen 179 und 180°, ist in Wasser reichlicher löslich als das rohe Oel, mit Aether, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Färbung aufgenommen. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel = $C^{14}H^6O^2$, sein chemisches Verhalten weist es als die Wasserstoffverbindung des sauerstoffhaltigen Benzoësäureradicals nach, nämlich als Benzoxylhydrür = $C^{14}H^5O^2,H$. An der Luft absorbirt es allmälig 2 Aequivalente Sauerstoff und verwandelt sich in Benzoësäurehydrat; mit Kalihydrat erhitzt, wird es unter Freiwerden von 2H, von dem das eine dem Hydratwasser des Kalihydrats entstammt, zu benzoësaurem Kali; der Einwirkung von wasserleerem Chlor und Brom ausgesetzt, werden auf 1 Molecül des Oels 2 Aequivalente der letzteren aufgenommen, die Hälfte davon in Chlor und Bromwasserstoff übergeführt, während die andere Hälfte dem Wasserstoffe sich substituirt, nämlich:



$$C^{14}H^5O^2,H + 2Cl = HCl + C^{14}HO^2,Cl \text{ u. s. w.}$$

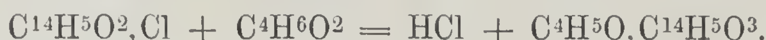
Chemisches Verhalten des blausäurefreien Mandelöls.

Die also gebildete Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung ist fest. Durch Destillation der Chlorverbindung mit Iodkalium entstehen Chlorkalium und eine entsprechende Iodverbindung, in ähnlicher Weise entstehen mit Schwefelblei und Cyanquecksilber die Verbindungen:



$$C^{14}H^{5}O^{2},S \text{ und } C^{14}H^{5}O^{2},Cy.$$

In Berührung mit Alkalien werden diese Verbindungen zersetzt, einerseits in benzoësaures Alkali, andererseits in Chlor-, Brommetalle u. s. w. In Weingeist sind sie meistens ohne Veränderung löslich, nur das Benzoxylchlorür zerfällt damit in Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther), nämlich:



$$C^{14}H^{5}O^{2},Cl + C^{4}H^{6}O^{2} = HCl + C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Mandelsäure.

Andererseits ist das Verhalten des blausäurefreien Bittermandelöls gegen Sauerstoff, gegen zweifach-schwefeligsaure Alkalien, gegen Ammoniak, gegen Ameisensäure *in statu nascente* (damit Mandelsäure, auch Oxytoluylsäure genannt vgl. S. 313 erzeugend) dem eines Aldehyds vollkommen entsprechend, daher auch die für dasselbe gebräuchlichen Bezeichnungen: Benzoësäurealdehyd, Benzaldehyd; auch kann mittelst des Bittermandelöls selbst der demselben entsprechende Alkohol (Benzalkohol) gewonnen werden. Wird nämlich entblausäuertes Bittermandelöl mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat digerirt, so spaltet es sich in Benzoësäure, welche mit Kali sich verbindet, und Benzalkohol, welcher in Weingeist gelöst bleibt und durch eine fractionirte Destillation abgesondert gewonnen werden kann, nämlich:



$$2C^{14}H^{6}O^{2} + KOHO = KO,C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Das Benzaldehyd ist übrigens nicht ausschliesslich ein Entmischungsproduct des Amygdalins, sondern es tritt noch bei manchen andern chemischen Zersetzungsvorgängen auf, so bei der Behandlung von ätherischem Zimmtöl und Zimmtsäure mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung eines Gemenges aus chromsaurem Kali oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf albuminöse und collagene Substanzen, endlich bei der trockenen Destillation einer Mischung aus gleichen Aequivalenten ameisensauren und benzoësauren Kalks, nämlich:

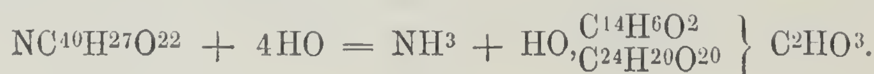


$$CaO,C^{2}HO^{3} + CaO,C^{14}H^{5}O^{3} = 2CaO\,CO^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

---

Amygdalinsäure.

Verschieden von der vorerwähnten Mandelsäure, welche krystallisirbar ist, ist die syrupige Amygdalinsäure, welche beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser entsteht und aus der dabei eingegangenen Verbindung mit Baryt durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie ist hierbei aus dem Amygdalin unter Theilnahme von Wasser und unter Austritte des Stickstoffs in der Form von Ammoniak entstanden, und kann als mit Zucker und Benzaldehyd gepaarte Ameisensäure aufgefasst werden, nämlich:



$$NC^{40}H^{27}O^{22} + 4HO = NH^{3} + HO,\left.\begin{matrix}C^{14}H^{6}O^{2}\\C^{24}H^{20}O^{20}\end{matrix}\right\}C^{2}HO^{3}.$$

## Cyan und Sauerstoff.

Cyansäure.

§ 198. Cyangas und Sauerstoffgas vereinigen sich nicht unmittelbar; werden aber Cyanalkalimetalle an der Luft oder mit gewissen Metalloxyden erhitzt, so gehen sie durch Aufnahme von Sauerstoff in cyansaure Salze über, so z. B. wenn nach v. Liebig's Methode bereitetes Cyankalium (vgl. u.) mit Manganhyperoxyd erhitzt wird, oder wenn es zunächst geschmolzen und dann Mennige ($Pb^{2}O^{3}$) eingetragen wird. Unter Abscheidung von metallischem Blei entsteht cyansaures Kali ($KO,C^{2}NO$ oder $KO,CyO$), welches aus der erkalteten, vom Blei getrennten und nachträglich gepulverten Masse mittelst siedenden Weingeistes von 80 % ausge-

zogen werden kann. Aus dem siedenden heiss filtrirten Auszuge scheidet sich während des Erkaltens cyansaures Kali in farblosen feinen blätterigen Krystallen aus. Die mit sehr kaltem Wasser bereitete Lösung veranlasst in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung und auch in wässerigem Ammoniak löslich ist. Dieser Niederschlag, cyansaures Silberoxyd ($AgO,C^2NO$), kann gesammelt und getrocknet werden; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und wird unter Feuererscheinung, aber ohne Knall zersetzt. Bleibt die wässerige Lösung des cyansauren Kalis eine Zeitlang sich selbst überlassen, so geht die Cyansäure unter Aneignung von Wasserelementen in Ammoniak und Kohlensäure über, so dass nach einiger Zeit darin nur kohlensaures Kali und kohlensaures Ammon nachgewiesen werden kann. In der Wärme geht diese Umwandelung noch viel schneller vor sich, und fügt man zu einer so eben bereiteten wässerigen Lösung von cyansaurem Kali eine Säure, z. B. Salzsäure, zu, so ist der Erfolg ganz so, als wenn es eine Auflösung von kohlensaurem Kali gewesen wäre.

Werden in eine kalte Lösung von 6 Th. schwefelsaurem Ammon und doppelt soviel Wasser 8 Th. cyansaures Kali eingerührt, so wird es gelöst, sehr bald scheidet sich aber in Folge eines Wechseltausches schwefelsaures Kali ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält cyansaures Ammon in Lösung. Alkalien entwickeln daraus Ammoniak, Säuren rufen die Entwickelung von Kohlensäuregas hervor, welches von einem Theil unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letztern hat. Nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen findet keines von beiden mehr statt, und lässt man die Lösung langsam verdunsten, so krystallisirt ein ganz anderer Körper aus, nämlich Harnstoff, dessen elementare Zusammensetzung der des cyansauren Ammons zwar vollkommen gleich ist, dessen Eigenschaften aber ganz verschieden sind. Cyansaures Ammon und Harnstoff sind somit nicht identisch, wohl aber isomer, und zwar speciell heteromer und metamer.

§ 199. Der Harnstoff (*Urea* = $\dot{\bar{U}}r$) ist ein normaler Bestandtheil des Harns der Menschen und der Thiere, besonders der Carnivoren, und wurde im Menschenharne zuerst 1773 von Rouelle dem Jüngern wahrgenommen und 1799 von Vauquelin daraus rein abgeschieden, findet sich aber auch, obwohl in weit geringerer Menge, in anderen thierischen Flüssigkeiten vor. Die künstliche Erzeugung desselben ausserhalb des thierischen Organismus wurde 1828 von Wöhler nachgewiesen. — Der Menschenharn enthält durchschnittlich 2½ bis 3,2 % Harnstoff weit mehr aber der Harn der Fleischfresser, z. B. der Löwen. Behufs seiner Gewinnung aus Menschenharn wird letzterer im Wasserbade bis auf etwa den achten oder zehnten Theil verdunstet, darauf filtrirt und das möglichst stark abgekühlte Filtrat mit etwa dem doppelten Vol. Salpetersäure von 1,4, welche frei von salpeteriger Säure ist, unter Umrühren mit einem Glasstabe und Abkühlung durch umgebendes kaltes Wasser vermischt. Es entsteht salpetersaurer Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2,HONO^5$, welcher, weil in der überschüssigen Salpetersäure wenig löslich, in Gestalt von feinen schuppenförmigen Krystallen sich abscheidet. Nach 24 Stunden wird der krystallinische Niederschlag in einem Trichter, welcher lose mit etwas Schiessbaumwolle verstopft ist, gesammelt, gut abtropfen gelassen, darauf mit etwas eiskaltem Wasser ausgesüsst oder auch auf einen Ziegelstein ausgebreitet, welcher die überschüssige Säure einsaugt. Die noch etwas gefärbten und urinös riechenden Krystalle werden in warmem Wasser gelöst, die Lösung wird mit reiner Thierkohle eine Zeit lang warm digerirt, dann filtrirt und das Filtrat krystallisiren gelassen. Die gewonnenen Krystalle sind nun farblos und geruchlos. Um den Harnstoff daraus abzuscheiden, vertheilt man sie in Wasser, fügt

Harnstoff.

Darstellung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

von einer concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Kali allmälig hinzu, so lange als noch Aufbrausen stattfindet, lässt das Gemisch dann im Wasserbade eintrocknen und zieht die aus salpetersaurem Kali und freiem Harnstoff bestehende Masse mit stärkstem Weingeist aus, welcher den letztern aufnimmt, das erstere aber ungelöst zurücklässt. Die weingeistige Lösung wird verdunsten gelassen oder zum Theil abdestillirt. Der Harnstoff krystallisirt aus. — Behufs der bequemeren künstlichen Darstellung von Harnstoff erhitzt man in einem hessischen Tiegel 4 Th. Liebig'sches Cyankalium bis zum Schmelzen, trägt dann in die feurigflüssige Masse allmälig in kleinen Portionen 8 Th. vorher sehr gut ausgetrocknete und noch warme Mennige ein unter Umrühren mit einem eisernen Stabe, und giesst nach einer kurzen Weile den Inhalt des Tiegels in einen bereit stehenden warmen eisernen Mörser aus. Man lässt vollständig erkalten, sondert dann durch Hammerschläge das Salz von dem Bleikuchen, zerstösst es rasch zu Pulver und trägt dieses in eine Lösung von 4½ Th. schwefelsaurem Ammoniumoxyd in der doppelten Menge Wassers ein. Man lässt das Gemisch unter öfterem Umrühren durch 24 Stunden warm digeriren, dann vollständig erkalten und filtrirt. Das im Filter zurückgebliebene schwefelsaure Kali wird mit etwas kaltem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Filtrate werden in einer flachen Schale bei gelinder Wärme verdunsten gelassen und der fast trockene Rückstand hierauf mit höchstrectificirtem Weingeist heiss ausgezogen. Das noch vorhandene schwefelsaure Kali bleibt ungelöst zurück, der Harnstoff geht in die Lösung über. Die vereinigten geistigen Filtrate werden zur Wiedergewinnung eines Theils des Weingeistes destillirt. Aus dem concentrirten Rückstand krystallisirt beim Erkalten der Harnstoff in prismatischen Krystallen aus. Die Mutterlauge giebt durch freiwillige Verdunstung abermals Krystalle.

Anderweitige Erzeugung.

Die künstliche Bildung von Harnstoff kann noch auf verschiedene andere Weise bewerkstelligt werden, so z. B.

a) durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther, nämlich:



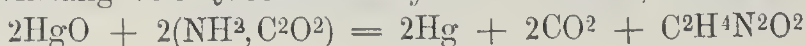
$$2NH^3 + 2AeOCO^2 = 2AeOHO + C^2H^4N^2O^2,$$

b) durch Einwirkung von Ammoniak auf gechlorte Kohlensäure, nämlich:



$$4NH^3 + 2C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl} = 2NH^4Cl + C^2H^4N^2O^2,$$

c) durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Oxamid, nämlich:



$$2HgO + 2(NH^2,C^2O^2) = 2Hg + 2CO^2 + C^2H^4N^2O^2$$

u. s. w.

Dessen Eigenschaften.

Der reine Harnstoff, gleichviel ob Educt oder Product, bildet farblose prismatische Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten, ohne Geruch, von bitterlich-kühlendem salzigen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist reichlich, wenig in Aether löslich; die wässerige Lösung ist neutral, entwickelt beim Zusatze einer Säure keine Kohlensäure, beim Zusatze von Kalilauge in der Kälte kein Ammoniak; letzteres findet aber statt, wenn etwas von den Krystallen auf Platinblech mässig erhitzt wird. Wird zu der conc. wässerigen Lösung farblose conc. Salpetersäure oder von einer conc. wässerigen Lösung von Oxalsäure in bedeutendem Uebermaasse zugefügt, so entstehen in beiden Fällen krystallinische Niederschläge, welche Verbindungen von Harnstoff mit Säurehydrat sind, also im ersten Falle $\overset{+}{U}rHO, NO^5$, im zweiten $\overset{+}{U}rHO, C^2O^3$. Wird zu einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Harnstoff eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Verhältnisse $Ur4HgO,NO^5$ entspricht, und auf dessen Bildung die v. Liebig'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs beruht. — Wird eine wässerige Harnstofflösung mit einem Zusatze von salpetersaurem Silberoxyd erwärmt und durch Verdunsten concentrirt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd, und in der Flüssigkeit ist salpetersaures Ammon enthalten. Es ist dies also ein der Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammon entgegengesetzter Vorgang.

Wird zu einer wässerigen Harnstofflösung eine faulende Substanz zugefügt, so verschwindet im Verfolge der Fäulniss der Harnstoff allmälig ganz, indem derselbe unter Theilnahme von 4HO in kohlensaures Ammon sich umsetzt, nämlich $C^2N^2H^4O^2 + 4HO = 2(NH^4O,CO^2)$, daher auch die Alkalität des gefaulten Harns und die Abwesenheit von Harnstoff in demselben. Dieselbe Umwandelung des Harnstoffs findet statt, wenn dessen wässerige Lösung unter höherem Drucke über + 100° erhitzt, oder wenn sie mit einem Zusatze von Alkali oder Schwefelsäure eingetrocknet wird. Im zweiten Falle entsteht kohlensaures Alkali und Ammoniak entweicht, im dritten entsteht schwefelsaures Ammon und Kohlensäure geht fort. In Berührung mit salpeteriger Säure oder diese letztere enthaltender Salpetersäure zerfällt Harnstoff in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure, nämlich $C^2N^2H^4O^2 + 2NO^3 = 4N + 4HO + 2CO^2$. Sowohl bei allen diesen hier erwähnten analytischen, als auch bei den oben berührten synthetischen Vorgängen verhält sich Harnstoff, wie leicht zu erkennen, einem Amid (Ammoniak, worin Wasserstoff durch ein Säureradical substituirt ist) ähnlich, und zwar wie ein Doppeltmolecül Carbamid $= 2(NH^2,CO$ oder $N\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{CO})$ oder wie Carboxyl-Diamid $= N^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{(C^2O^2)''}$. Dagegen entspricht sein Verhalten gegen Salpetersäure und Kleesäure, ebenso sein Verhalten bei der trockenen Destillation besser der Ansicht, den Harnstoff als ein gepaartes Ammoniak aufzufassen, nämlich als Urenoxyd-Ammoniak $= C^2NHO^2, NH^3$, wie schon früher Berzelius angedeutet, womit aber allerdings andererseits das Verhalten gegen salpetrige Säure weniger gut vereinbar ist (vgl. S. 276). Chemische Constitution.

---

Die wichtigsten Umwandlungen, welche der Harnstoff bei der trocknen Destillation erleidet, sind, mit Uebergehung mannigfaltiger Neben- und Zwischenproducte, folgende.

Verhalten des Harnstoffs in der Wärme.

Wird Harnstoff in einer Retorte im Oelbade erhitzt, so kommt derselbe zunächst bei 132° C. zum Schmelzen; wird nun die Hitze weiter bis 150—170° gesteigert, so entweicht fortwährend Ammoniak, und der anfänglich geschmolzene Inhalt der Retorte erstarrt allmälig vollständig zu einer festen weissen Masse; dann hört, wenn die Erhitzung nicht höher gesteigert wird, die Ammoniakentwickelung auf. Dieser weisse Rückstand wird im Wesentlichen von einem einzigen Körper ausgemacht, welcher genau dieselbe qualitative und quantitative Elementarzusammensetzung besitzt wie der oben als Urenoxyd bezeichnete Körper, aber in einem Molecül die dreifache Menge dieser Elemente einschliesst und sich als das Trihydrat einer dreibasischen Säure verhält, welche man Cyanursäure genannt hat, also $3HO,C^6N^3O^3$, und welche somit mit Cyansäure polymer ist, sich aber in allen Verhältnissen davon unterscheidet*). Scheele hatte bereits diese Säure als Zersetzungsproduct der Harnsäure wahrgenommen und sie Brenzharnsäure genannt. Die Cyanursäure ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösung mit 4 Aeq. Krystallwasser aus, die bei 100° entweichen. Wird Cyanursäurehydrat oder unmittelbar der wesentlich daraus bestehende Rückstand von der trockenen Destillation des Harnstoffs, sobald kein Ammoniak mehr entweicht und eine andere Vorlage angepasst worden, welche mit einer Mischung aus Kochsalz und Eis tief unter 0° abgekühlt wird, nach und nach stärker erhitzt, zuletzt bis zum anfangenden Glühen des Retortenbodens, so verwandelt es sich in Dampf, welcher in der abgekühlten Vorlage zu einem farblosen dünnen Liquidum sich verdichtet. Dieses ist Cyansäurehydrat = HO,$C^2NO$ oder HO,CyO. Bei 0° verwandelt es sich allmälig in eine schneeweisse trockene Masse, über 0° geht diese Verwandlung plötzlich unter heftiger Erhitzung und explosionartigem Aufkochen vor sich. Diese weisse Masse, deren Gewicht vollkommen dem des Cyansäurehydrats entspricht, ist aber weder dieses noch auch Cyanursäurehydrat, denn es ist nicht in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren löslich, daher auch der frühere Name unlösliche Cyanursäure. Da es aber der Eigenschaften einer Säure ermangelt, so hat man es später Cyamelid genannt. Möglicher Weise könnte es mit Urenoxyd identisch sein.

Cyanursäure, Cyansäurehydrat und Cyamelid.

*) Die Cyanursäure ist übrigens nicht unmittelbares Entmischungsproduct des Harnstoffs beim Erhitzen oberhalb seines Schmelzpunkts, sondern es entsteht hierbei zunächst unter Entweichen von Ammoniak, gleichzeitig mit etwas Cyanursäure, ein intermediärer Körper, welcher

von dem Entdecker (Wiedemann) Biuret genannt worden, denn es ist aus 2 Molecülen Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) entstanden durch Austritt der Hälfte des Ammoniaks, dessen Zusammensetzung somit $= 2(C^2HNO^2), NH^3$, was der oben zuletzt angedeuteten theoretischen Ansicht von der chemischen Constitution des Harnstoffs entspricht. Das Biuret ist in heissem Wasser und Weingeist reichlich löslich, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit Krystallwasser aus, verhält sich gegen Säuren und Basen ziemlich indifferent, färbt alkalische Kupferoxydlösung roth. — Wie Harnstoff ($C^2NHO^2, NH^3 = \overset{+}{U}r$) mit cyansaurem Ammon ($NH^4O, C^2NO$) isomer ist, so Biuret mit cyansaurem Harnstoff ($\overset{+}{U}rHO, C^2NO$).

---

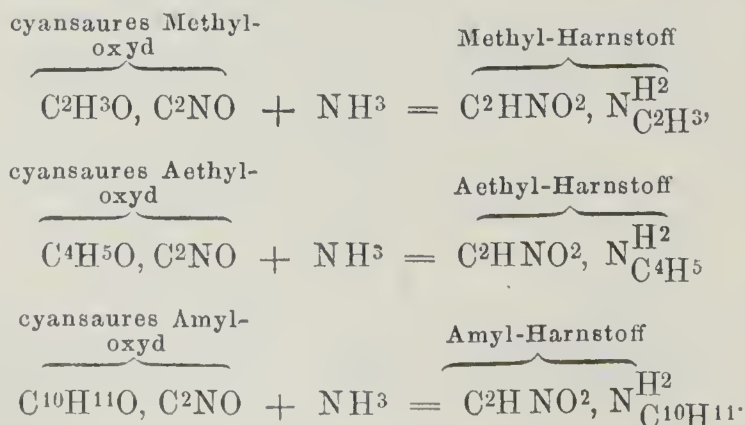
Allophansäure.

Wird das bei der trockenen Destillation des Cyanursäurehydrats zunächst entstehende dampfförmige Cyansäurehydrat in eine Wasser enthaltende Vorlage geleitet, so wird es rasch absorbirt und es entsteht sofort Kohlensäure und Ammoniak (nämlich $HO, C^2NO + 2HO = 2CO^2 + NH^3$), und durch Einwirkung des letzteren auf die weiter hinzutretende Cyansäure zunächst cyansaures Ammon und darauf Harnstoff. Werden aber die Cyansäuredämpfe, anstatt durch Wasser, durch Weingeist aufgenommen, so geht eine andere eigenthümliche Reaction vor sich. Es theilen sich 2 Aeq. Cyansäurehydrat in die näheren Bestandtheile von 1 Aeq. Weingeist (Aethyloxydhydrat). Die ersteren verwandeln sich unter Aneignung des Wassers in eine neue Säure, nämlich $2(HO, C^2NO) + HO = C^4H^3N^2O^5$, Allophansäure genannt, welche im Entstehungsmomente mit dem Aethyloxyd zu Allophanäther $= C^4H^5O, C^4H^3N^2O^5$ sich vereinigt. Dieser letztere ist krystallisirbar, in Wasser, Weingeist, Aether und heisser Salpetersäure ohne Zersetzung löslich, geht mit Alkalihydrat behandelt in Weingeist und allophansaures Alkali über. Stärkere Säuren machen aus letzterem die Säure frei, welche aber sogleich unter Aneignung von $1HO$ in $2CO^2$ und Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$) sich umsetzt. Wie gegen Weingeist oder Aethylalkohol, so verhält sich Cyansäuredampf auch den übrigen Alkoholen gegenüber, es entstehen die entsprechenden Allophansäureäthere, welche man früher für cyansaure und cyanursaure Aetherarten gehalten, daher der Name (von ἄλλος, anders, und φαίνομαι, scheinen). Die wahren Cyansäureäthere werden erhalten durch Destillation eines Gemisches aus cyansaurem Kali und ätherschwefelsaurem Kali, z. B. $KO, C^2NO + KO\,AeO\,2SO^3 = 2KOSO^3 + AeO, C^2NO$. Gleichzeitig entsteht dabei immer etwas cyanursaures Aethyloxyd, welche beide aber durch eine fractionirte Destillation von einander getrennt werden können, da der Siedpunkt beider ausserordentlich verschieden ist.

---

Aethylirte Harnstoffe.

§. 200. Wenn Cyansäureäthere mit Ammoniak in Wechselwirkung gebracht werden, so entstehen sogenannte äthylirte Harnstoffe, d. h. Urenoxyd-Ammoniak, in dessen Ammoniak Wasserstoff durch ein Aetherradical vertreten ist, z. B.

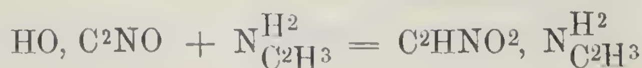


$$\underbrace{C^2H^3O, C^2NO}_{\text{cyansaures Methyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^2H^3}}_{\text{Methyl-Harnstoff}},$$

$$\underbrace{C^4H^5O, C^2NO}_{\text{cyansaures Aethyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^4H^5}}_{\text{Aethyl-Harnstoff}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O, C^2NO}_{\text{cyansaures Amyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^{10}H^{11}}}_{\text{Amyl-Harnstoff}}.$$

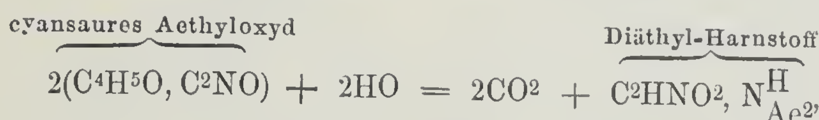
Dieselben äthylirten Harnstoffe entstehen auch, wenn Cyansäurehydrat auf äthylirte Ammoniake einwirkt, z. B.



$$HO, C^2NO + N^{H^2}_{C^2H^3} = C^2HNO^2, N^{H^2}_{C^2H^3}$$

u. s. w.

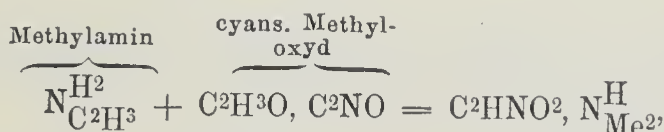
Die Cyansäureäthere mit Wasser allein zusammengebracht liefern Kohlensäure und als secundäre Producte diäthylirte Harnstoffe, d. h. Urenoxyd-Ammoniak, in dessen Ammoniak 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aetherradicale substituirt sind, z. B.




$$2(C^4H^5O, C^2NO) + 2HO = 2CO^2 + C^2HNO^2, N^{H}_{Ae^2},$$

also ganz dem Verhalten des mit Wasser allmälig in Wechselwirkung tretenden Cyansäurehydrats entsprechend (vgl. oben).

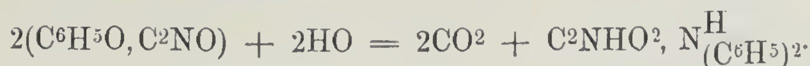
Die polyäthylirten Harnstoffe entstehen auch durch Einwirkung von äthylirtem Ammoniak auf Cyansäureäthere, z. B. Mehrfach-äthylirte Harnstoffe.




$$N^{H^2}_{C^2H^3} + C^2H^3O, C^2NO = C^2HNO^2, N^{H}_{Me^2},$$

d. h. Dimethylharnstoff, welcher mit Aethylharnstoff $C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^4H^5}$ isomer ist. Wird bei dieser letzteren Operation anstatt cyansauren Methyloxyds cyansaures Aethyloxyd angewandt, so entsteht ein gemischter äthylirter Harnstoff, nämlich Methyl-Aethyl-Harnstoff $= C^2HNO^2, N\begin{smallmatrix}H\\Me\\Ae\end{smallmatrix}$.

Coniin, Nicotin, Anilin anstatt äthylirten Ammoniaks angewandt liefern Conylharnstoff ($C^2NHO^2, N^{H}_{Con'''}$), Nicotylharnstoff ($C^2NHO^2, NNic'''$) und Phenyl- oder Anilinharnstoff ($C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^{12}H^5}$). Das durch Einwirkung von Bleioxydhydrat auf ätherisches Senföl entstehende Sinapolin ist als Diallyl-Harnstoff $= C^2NHO^2, N^{H}_{(C^6H^5)^2}$ aufzufassen, und es entsteht in der That auch durch Einwirkung von Wasser auf cyansaures Allyloxyd, nämlich:



$$2(C^6H^5O, C^2NO) + 2HO = 2CO^2 + C^2NHO^2, N^{H}_{(C^6H^5)^2}.$$

Es ist daher anzunehmen, dass bei der Bildung von Sinapolin aus Senföl letzteres durch das Bleioxyd zunächst in cyansaures Allyloxyd übergeführt werde: Auch Sinapolin und Rhodallin sind als Harnstoffe aufzufassen.

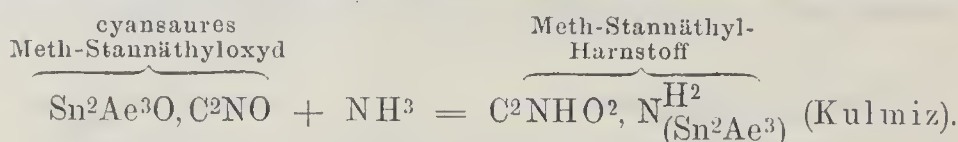


$$2(C^6H^5, C^2NS^2) + 4PbO = 4PbS + 2(C^4H^5O, C^2NO),$$

welches dann unter Mitwirkung von Wasser die obige Umsetzung erleidet.

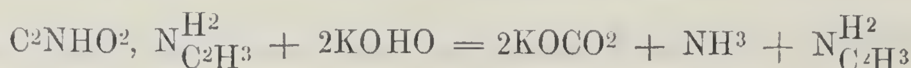
Das aus dem ätherischen Senföl durch Aneignung von Ammoniak sich bildende Thiosinamin oder Rhodallin kann als ein geschwefelter Allylharnstoff aufgefasst werden, d. h. als Urensulfid gepaart mit Allylamin $= C^2NHS^2, N^{H^2}_{C^6H^5}$. Das daraus durch Einwirkung von 2PbO unter Bildung von 2PbS und 2HO entstehende Sinamin, dessen rohe Formel $= C^8N^2H^6$, ist Allyl-Cyanamin $N\begin{smallmatrix}H\\C^6H^5\\Cy\end{smallmatrix}$. Das einfache Cyanamin oder Cyanamid entsteht, wenn gasförmiges Chlorcyan auf in wasserfreiem Aether gelöstes Ammoniak einwirkt. Chlorammonium scheidet sich aus und Cyanamid bleibt gelöst: $CyCl + 2NH^3 = NH^4Cl + N^{H^2}_{Cy}$, und krystallisirt beim Verdunsten des Aethers aus. Aethylirtes Ammoniak anstatt einfachen Ammoniaks liefert Aethyl-Cyanamin, z. B. $CyCl + 2N^{H^2}_{Ae} = N^{H^3}_{Ae}Cl + N\begin{smallmatrix}H\\Ae\\Cy\end{smallmatrix}$ (vgl. S. 406).

**Metallhaltige Harnstoffe.** Die Verbindungen der Cyansäure mit den metallhaltigen Aetherbasen liefern beim Zusammenbringen mit Ammoniak metallhaltige Harnstoffe, z. B.



$$\underbrace{Sn^2Ae^3O, C^2NO}_{\text{cyansaures Meth-Stannäthyloxyd}} + NH^3 = \underbrace{C^2NHO^2, N^{H^2}_{(Sn^2Ae^3)}}_{\text{Meth-Stannäthyl-Harnstoff}} \text{ (Kulmiz).}$$

Alle diese complexen Harnstoffe gleichen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten dem einfachen Harnstoffe. Sie geben mit Salpetersäure und Oxalsäure schwerlösliche Salze und zerfallen durch Behandlung mit Kali mehrentheils in Kohlensäure, einfaches und äthylirtes Ammoniak, z. B.

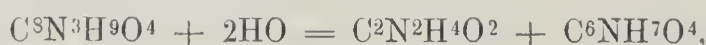


$$C^2NHO^2, N^{H^2}_{C^2H^3} + 2KOHO = 2KOCO^2 + NH^3 + N^{H^2}_{C^4H^3}$$

---

§ 201. Dem Harnstoff rücksichtlich des natürlichen Vorkommens und anderer Verhältnisse schliessen sich ausserdem noch an Kreatin, Sarkosin, Guanin, Xanthin, Guanidin, Sarkin, Tyrosin und Leucin.

**Kreatin.** Kreatin = $C^8N^3H^9O^4$ 2 Aq., eine neutrale Substanz, welche in geringer Menge im Harn, in etwas grösserer Menge im Muskelfleisch (daher der Name), und zwar besonders im Hühnerfleisch, enthalten ist. Es bildet farblose wasserhelle Krystalle, welche bei $100^0$ unter Verlust des Krystallwassers undurchsichtig werden, ist in kaltem Wasser wenig ($^1/_{74}$), reichlich in kochendem Wasser, nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether löslich. Es wird von verdünnten Säuren gelöst, ohne jedoch dieselben zu neutralisiren, und giebt wie Harnstoff mit Salpetersäure eine krystallisirbare Verbindung, welche sauer reagirt. Wird die Lösung des Kreatins in Mineralsäuren erwärmt, so giebt es 2 Aeq. Wasserelemente ab und geht über in Kreatinin = $C^8N^3H^7O^2$, einen stark basischen Körper, welcher ebenfalls im Safte des Fleisches und im Harn, besonders dem Harne säugender Kälber, sich vorfindet. Es bildet ebenfalls farblose Krystalle, ist aber in Wasser sehr löslich, die Lösung reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren unter Zutritt von 1 Aeq. Wasser. Das Kreatinin geht mit Chlorzink eine krystallisirbare Verbindung ein (= ZnCl, $C^8N^3H^7O^2$), welche in Weingeist unlöslich, in kaltem Wasser wenig löslich ist, daher ein gutes Mittel zur Gewinnung und Trennung des Kreatinins von anderen Stoffen abgiebt. Bei Zersetzung des Kreatinin-Chlorzinks mit Schwefelammonium geht das Kreatinin unter dem Einflusse des Alkalis zum Theil wieder in Kreatin über. — Wird Kreatin, anstatt mit Mineralsäuren, mit Mineralbasen, am besten mit Aetzbaryt, erwärmt, so geht es unter Theilnahme von 2HO in Harnstoff und Sarkosin über, nämlich



$$C^8N^3H^9O^4 + 2HO = C^2N^2H^4O^2 + C^6NH^7O^4,$$

wonach Kreatin als mit Cyanamid gepaartes Sarkosin aufgefasst werden kann.

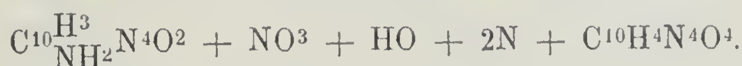
Ueber eine neue Kreatininreaction vgl. O. Maschke in Zeitschr. für anal. Chemie Jahrg. XVII, S. 134.

**Sarkosin.** Sarkosin = $C^6NH^7O^4$, ist sublimirbar, in Wasser sehr, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich. Es ist eine schwache Base und verhält sich synthetisch als Methylamido-Essigsäure = HO, $C^4{}^{H^2}_{N^H_{Me}}O^3$, insofern als es in der That durch Einwirkung von Methylamin ($N^{H^2}_{Me}$) auf Bromessigsäure (Volhard) in ähnlicher Weise entsteht, wie Amidoessigsäure (Glycocoll) durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure. Es ist isomer (heteromer) mit Alanin (Amidopropionsäure = HO, $C^6{}^{H^4}_{NH^2}O^3$), mit Lactamid $N^{H^2}_{(C^6H^5O^4)}$, mit Urethan (carbaminsaures Aethyloxyd = AeO, $(NH^2CO)CO^2$ oder AeO, $N^{H^2}_{(C^2O^3)}$.

---

Guanin.

Das Guanin, $C^{10}H^5N^5O^2$, wurde von Unger zuerst im Guano (daher der Name) aufgefunden, gehört jedoch ebenfalls zu den normalen Umsetzungsproducten des thierischen Organismus, und findet sich als solches wesentlich in der Gekrös- oder Pankreasdrüse der Säugethiere vor. Behufs der Gewinnung wird ächter peruanischer Guano mit Kalkmilch so lange gekocht, bis die anfänglich braune Farbe der Mischung in eine gelblichgrüne übergegangen ist. Das Gemisch wird dann filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure bis zur sauren Reastiou versetzt. Das Guanin fällt mit etwas Harnsäure gemengt nieder. Der Niederschlag wird zunächst mit Wasser ausgewaschen, darauf mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, wobei die Harnsäure zurückbleibt, das Guanin aber gelöst wird und beim Erkalten als salzsaures Guanin auskrystallisirt. Diese Krystalle werden in Wasser gelöst und durch Ammoniak das Guanin abgeschieden. Getrocknet und zerrieben bildet es ein unkrystallinisches weisses Pulver, ist in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure und Salmiakgeist unlöslich, dagegen löslich in starken Mineralsäuren und in Aetzkalilauge, wird aus letzterer Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure vorsichtig bis zur Trockene verdunstet, hinterlässt es einen gelben Rückstand, der von Aetzkalilauge mit tief gelbrother Farbe aufgenommen wird. — Salpetriger Säure gegenüber verhält sich Guanin einer Amidosäure (vgl. S. 315) ähnlich, somit $= C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{NH^2}N^4O^2$, und geht über in Wasser, Stickstoff und die Verbindung $C^{10}H^4N^4O^4$, nämlich:



$$C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{NH^2}N^4O^2 + NO^3 + HO + 2N + C^{10}H^4N^4O^4.$$

Dieses letztere ist identisch mit

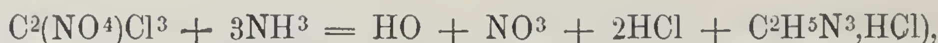
Xanthin.

Xanthin, welches auch normal im thierischen Organismus sich erzeugt, daher auch in verschiedenen Organen und Excreten, so im Harn und gewissen Blasensteinen sich vorfindet, und auch in gewissen Guanosorten, welche keine oder nur wenig Harnsäure enthalten, angetroffen wird. Es ist in alkalischen Laugen, kohlensauren und kohlensäurefreien, ebenso in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löslich, geht damit bestimmte Verbindungen ein; von reinem Wasser wird es nur in sehr geringer Menge (1 : 2000) aufgenommen, doch wird diese Lösung auch nach nachträglicher grosser Verdünnung durch Quecksilberchloridlösung noch gefällt. Es gründet sich hierauf eine Methode, die Gegenwart von Xanthin im Harne zu erkennen. Man fällt den Harn mit Barytwasser aus, filtrirt, neutralisirt das Filtrat genau mit Salzsäure und tröpfelt Quecksilberchloridlösung zu. Entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, so zeigt dies die Anwesenheit von Xanthin an (E. Dürr in Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 134, S. 45 u. ff.). — Das Xanthin ist mit Theobromin und Caffein homolog, denn gleich wie ersteres von letzterem in der Elementarzusammensetzung durch ein *minus* von $C^2H^2$ sich unterscheidet, so Xanthin vom Theobromin durch ein *minus* von zweimal $C^2H^2$. Wollte man Caffein als methylirtes Theobromin $= C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^7}{(C^2H^3)}N^4O^4$ bezeichnen (vgl. S. 441), so könnte Theobromin als dimethylirtes Xanthin $= C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{(C^2H^3)_2}N^4O^4$ aufgefasst werden. Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen Niederschlag $= 2AgO, C^{10}H^4N^4N^4$ oder $2HO, C^{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Ag_2}N^4O^4$, und dieses geht mit Jodmethyl in Jodsilber und wirkliches dimethylirtes Xanthin über, welches aber mit Theobromin isomer, aber nicht identisch ist (A. Strecker).

Guanidin.

Guanidin entsteht, neben Parabansäure und Kohlensäure, wenn Guanin mit Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatze von chlorsaurem Kali behandelt wird. Die gewonnene Lösung wird verdunsten gelassen, wobei Parabansäure (S. 466) auskrystallisirt, und der Rückstand mit Aetherweingeist ausgezogen, wodurch salzsaures Guanidin aufgelöst wird. Durch schwefelsaures Silberoxyd kann dieses in schwefelsaures Salz und letzteres dann durch Barytwasser zersetzt werden. Beim Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt getrennten Lösung im luftverdünnten Raume bleibt reines Guanidin zurück. Es bildet farblose, in Was-

ser und Weingeist reichlich lösliche Krystalle, welche stark alkalisch reagiren und an der Luft Wasser und Kohlensäure anziehen. Die Elementarzusammensetzung des Guanidins entspricht den Verhältnissen $C^2H^5N^3$. Die nähere Zusammensetzung kann, wie bei Harnstoff, verschieden aufgefasst werden, nämlich als Cyandiamin $= N^2\begin{matrix}H^5\\C^2N\end{matrix}$ oder als mit Cyanamid gepaartes Ammoniak $= NH^2C^2N,NH^3$. Es vereinigt sich, ähnlich dem Harnstoffe, unter Theilnahme von Wasser mit Säuren zu bestimmten krystallisirbaren Verbindungen, und zerfällt ebenfalls wie dieser beim Erhitzen der wässerigen Lösung in Ammoniak und Kohlensäure, nämlich: $C^2H^5N^3 + 4HO = 2CO^2 + 3NH^3$. — Das Guanidin entsteht ausserdem noch in geringer Menge bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Biuret (vgl. S. 460) in erhöheter Temperatur (Finckh), ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin (vgl. S. 253) in weingeistiger Lösung in geschlossenen Gefässen und bei 100° C. Unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Chlorwasserstoffsäure entsteht chlorwasserstoffsaures Guanidin (nämlich:



$$C^2(NO^4)Cl^3 + 3NH^3 = HO + NO^3 + 2HCl + C^2H^5N^3,HCl),$$

endlich bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf doppeltbasisches kohlensaures Aethyloxyd unter gleichzeitiger Bildung von Weingeist, nämlich: $2(2C^4H^5O,CO^2) + 3NH^3$ in Wasser $= 4C^4H^6O^2 + C^2H^5N^3$ in Wasser (A. W. Hofmann in v. Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 139, S. 107). — Der zuletzt erwähnte doppeltbasische Kohlensäureäther ist von H. Bassett entdeckt und durch Eintragen von Natrium in kleinen Portionen in eine siedendheisse Lösung von Chlorpikrin und wasserfreiem Weingeist erzeugt worden (vgl. a. a. O. B. 132, S. 56). Odling nennt die Verbindung: orthokohlensaures Aethyl (*Orthocarbonate of Ethyle*) und schreibt dieselbe: $C(C^2H^5)^4O^4$, worin $C = 12$ und $O = 16$ ist.

Sarkin. Sarkin $= C^{10}H^4N^4O^2$ (auch Hypoxanthin genannt, weil es vom Xanthin in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von Sauerstoff sich unterscheidet) ist, wie Kreatin, ebenfalls ein Bestandtheil des Muskelfleisches, findet sich aber auch in andern Organen vor, namentlich in der Milz. Es ist ein weisses, krystallinisches, feines Pulver, in Wasser nur sehr wenig löslich, kann bis 150° C. ohne Veränderung zu erleiden erhitzt werden, höher erhitzt wird es ohne vorgängige Schmelzung zersetzt, unter Entwickelung von nach Blausäure und Cyansäure riechenden Dämpfen, geht mit Säuren und Basen lose Verbindungen ein. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Höllensteinlösung einen gelatinösen farblosen Niederschlag, welcher in Wasser und Ammoniak ganz unlöslich ist, durch Schwefelwasserstoff aber unter Freiwerden des Sarkins zersetzt wird. Letzteres wird dann mittelst kochenden Wassers vom Schwefelsilber getrennt und scheidet sich beim Erkalten der siedendheiss filtrirten Lösung aus. Wird Sarkin in einem flachen Schälchen mit Salpetersäure übergossen und im Wasserbade eingetrocknet, so ist der Rückstand ungefärbt. Erhitzt man aber denselben mit einem erneuerten Zusatze von Salpetersäure stärker, so färbt es sich gelb und wird dann von Kalilauge mit rothgelber Farbe aufgenommen, ähnlich wie es mit dem mit Salpetersäure eingedampften Guanin der Fall ist. In der Zusammensetzung unterscheidet sich Sarkin vom Guanin durch ein *minus* von NH, ist daher letzteres, wie aus dessen Verhalten zu salpetriger Säure hervorgeht, $C^{10}\begin{matrix}H^3\\NH^2\end{matrix}N^4O^2$, so ist Sarkin $C^{10}H^4N^4O^2$, d. h. Guanin ohne substituirten Wasserstoff.

Eine eigenthümliche Reaction, welche unter Umständen zur Erkennung der Gegenwart von Sarkin benutzt werden kann, besteht in Folgendem: Erwärmt man eine kleine Menge von Sarkin mit frischem Chlorwasser, dem eine Spur von Salpetersäure zugesetzt worden, so lange bis die sich einstellende schwache Gasentwickelung aufgehört hat, verdampft dann auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockene und setzt dem weissen Rückstand unter einer Glocke eine Ammoniakatmosphäre aus, so färbt sich derselbe in kurzer Zeit dunkelrosenroth. H. Weidel beobachtete diese Reaction zuerst bei der neuen von ihm in Liebig'schen Fleischextract aufgefundenen und von ihm Carnin genannten Base. Allein da das Carnin bei der angegebenen Behandlung unter der Einwirkung von Chlor (ebenso auch von Brom) zunächst in Sarkin übergeht, so ist es klar, dass die obige Reaction allein auf Rechnung des Sarkins kommt. — Ueber das Carnin selbst, dessen Zusammensetzungsformel von der des Theobromins nur durch den Mehrgehalt von 20 sich unterscheidet, vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 158, S. 353 u. ff.

Leucin und Tyrosin sind Producte der Zersetzung der meisten stickstoffhaltigen Thierstoffe, so auch der Fäulniss des Käses (daher auch die Namen Tyrosin und Aposepedin), finden sich aber auch natürlich in manchen thierischen Organen vor, so in der Leber, Milz und Gekrösdrüse. Behufs künstlicher Production werden Hornspähne mit verdünnter Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht, unter zuweiligem Ersatze des Wassers, worauf man mit Kalkmilch übersättigt, filtrirt und durch Verdunsten concentrirt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure scheidet man Tyrosin ab, während Leucin gelöst bleibt und erst bei weiterer Concentration auskrystallisirt, da es viel löslicher ist (1 : 27) als Tyrosin (1 : 1900). — Das Leucin (früher Aposepedin und Käseoxyd genannt) krystallisirt in glänzenden weissen Schüppchen (daher der Name von λευκός, weiss), die sich fettig anfühlen und von Wasser schwierig benetzt werden. Es ist in Wasser wenig, in Weingeist noch weniger löslich, gar nicht in Aether. Bis wenig über 100° erhitzt, schmilzt es und sublimirt unverändert. Bei raschem Erhitzen, besonders in Gegenwart eines wasserfreien Alkalis, z. B. Baryt, zerfällt es in Kohlensäure und Aethylamin. Die elementare Zusammensetung entspricht den Verhältnissen $C^{12}H^{13}NO^4$, seiner näheren Zusammensetzung nach kann es als Amido-Capronsäure = $HO, C^{12}{H^{10} \atop NH^2}O^3$ aufgefasst und dem entsprechend auch aus einer Mischung aus Valeraldehyd-Ammoniak, Blausäure und wässeriger Salzsäure (vgl. S. 315) erzeugt werden. Durch salpetrige Säure wird es in Oxycapronsäure (Leucinsäure) übergeführt, nämlich: $HO,C^{12}{H^{10} \atop NH^2}O^3 + NO^3 = HO + 2N + HO,C^{12}H^{11}O^5$. — Das Tyrosin (von τυρός, Käse) bildet seideglänzende feine Nadeln, die beim Trocknen zu einer papierartigen Masse sich zusammenziehen. Der weisse Ueberzug der Cochenille soll daraus bestehen. Es ist nicht sublimirbar, wird in der Hitze zersetzt unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn. Es bedarf von kochendem Wasser 150 Theile zur Lösung, viel mehr von kaltem; in Weingeist ist es noch viel weniger löslich, gar nicht in Aether. Geht mit Säuren und Basen lose Verbindungen ein, giebt mit concentrirter Schwefelsäure Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze Eisenoxydlösung violett färben (es beruht darauf die sehr empfindliche Piria'sche Reaction auf Tyrosin: man bringt ein wenig davon in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammen, erwärmt im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und setzt dem Filtrate einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu). Mit Salpetersäure behandelt giebt Tyrosin salpetersaures Nitrotyrosin, aus dessen Lösung Ammoniak das Nitrotyrosin in gelben Krystallen abscheidet. Wird Tyrosin in einem flachen Schälchen mit offic. Salpetersäure erwärmt, so löst es sich mit orangegelber Farbe auf und hinterlässt beim Verdunsten einen glänzenden durchsichtigen tief gelben Rückstand, der mit Kalilauge tief rothgelb wird. Wird ein *minimum* Tyrosin zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugesetzt, sodann ein wenig salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali eingetragen und das Reagensglas in heisses Wasser getaucht, so entsteht sofort eine kirschrothe Färbung und ein roth gefärbter Niederschlag. — Die elementare Zusammensetzung des Tyrosins entspricht dem Verhältnisse $C^{18}H^{11}NO^6$, in Betreff der näheren Zusammensetzung kann es ebenfalls als eine Amidosäure aufgefasst werden, in deren Amid die Hälfte des Wasserstoffs durch Aethyl ($C^4H^5$) substituirt ist, also $= HO,C^{14}H^4(N{H \atop C^4H^5})O^5$. Die Muttersäure kann sein Salicylsäure (S. 250) oder die mit dieser isomere Paraoxybenzoësäure, welche letztere in der That beim Schmelzen des Tyrosins mit Kalihydrat, neben Essigsäure und Ammoniak, entsteht (L. Barth in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 136, S. 110).

Leucin und Tyrosin.

---

§. 202. Harnsäure. Die Harnsäure (*Acidum uricum*), als deren Zersetzungsproduct, wie schon erwähnt worden, die Cyanursäure (Brenzharnsäure) ebenfalls auftritt, ist ein normaler Bestandtheil des Harns der Menschen und der meisten Thiere; besonders in grosser Menge ist sie in den Excrementen der Amphibien, Vögel und Insecten enthalten, kommt auch in manchen Krankheitsproducten des menschlichen Körpers vor, so in manchen Arten von Harnblasensteinen (Harn-

Harnsäure.

säure und harnsaures Natron) und in den Gichtknoten (harnsaures Natron und harnsaurer Kalk). Sie findet sich in quantitativ wechselnden Mengen im Guano (verweste Vögelexcremente) vor und bedingt zum Theil dessen Wirksamkeit als Düngmittel.

Deren Gewinnung

Zur Gewinnung reiner Harnsäure benutzt man am zweckmässigsten lufttrockene Schlangenexcremente, welche fast allein aus harnsaurem Ammon bestehen. Man zerreibt dieselben zu Pulver, trägt letzteres in eine in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzte verdünnte Lösung von Aetzkali (1 Kali auf 20 Wasser) ein und unterhält das Sieden, bis durch den Geruch kein Ammoniak mehr wahrgenommen werden kann, wobei man das verkochte Wasser von Zeit zu Zeit durch Nachgiessen ersetzt. Man lässt hierauf erkalten, filtrirt und fällt aus dem Filtrate durch Einleiten von Kohlensäuregas saures harnsaures Kali aus. Dieses wird in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Asbest verstopft ist, gesammelt und nach Abfluss der Flüssigkeit durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser gut ausgesüsst. Das saure harnsaure Kali wird hierauf von Neuem in heisser verdünnter Kalilauge gelöst und diese Lösung noch heiss in ein Uebermaass von verdünnter Salzsäure eingetragen. Nach dem Erkalten wird der krystallinische Niederschlag abermals in dem Verdrängungstrichter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr auf Silberlösung reagirt, dann getrocknet.

und Eigenschaften.

Die also gewonnene reine Harnsäure stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver dar; dieses auf Platinblech erhitzt, schmilzt nicht, verkohlt aber unter Entwickelung stechender ammoniakalischer Dämpfe. In kaltem Wasser ist es sehr wenig ($^1/_{15000}$) löslich, etwas mehr in kochendem, gar nicht in Aether und Weingeist. Von conc. Schwefelsäure wird die Harnsäure in mässiger Wärme ohne Zersetzung gelöst, durch Wasser wieder abgeschieden; Salzsäure ist ohne Wirkung. Von offic. Salpetersäure wird sie unter Brausen gelöst, gleichzeitig aber auch zersetzt; die Lösung hinterlässt bei vorsichtigem Eintrocknen eine gelbrothe Masse, welche durch Ammoniak schön purpurroth, durch Kalilösung violett wird.

Erkennung in Harnsteinen.

Die soeben erwähnte Reaction, zu deren Hervorbringung die kleinste Menge Harnsäure hinreicht, wird zur Erkennung derselben in Concrementen, ebenso auch im Guano benutzt. Im ersten Falle bringt man einen Tropfen offic. Salpetersäure auf ein Platinblech, fügt von dem fraglichen Concremente eine sehr kleine zerriebene Probe hinzu und erwärmt das Blech sehr behutsam über einer kleinen Weingeistflamme — bei Gegenwart von Harnsäure entsteht ein gelblichrother Fleck auf dem Blech, welcher beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit purpurroth, mit Kalilösung violett wird. —

Erkennung in Guano.

Behufs der Prüfung von Guano übergiesst man in einem Kochfläschchen etwa 1 Grm. mit 15 Grm. Wasser und 3 Grm. officineller reiner Salpetersäure, erhitzt das Ganze bis zum Sieden und giesst dann auf ein Filter. Von der durchgeflossenen Flüssigkeit giesst man etwas in eine sehr flache kleine Porcellanschaale oder in den Deckel eines kleinen Porcellantiegels, stellt diese auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt nun den Inhalt vollständig eintrocknen. Das Vorhandensein von nicht allzu wenig Harnsäure giebt sich jetzt schon dadurch zu erkennen, dass der Rückstand eine mehr oder weniger rothe Farbe zeigt, welche noch viel stärker beim Uebergiessen mit Salmiakgeist hervortritt. — Ein Verfahren den Harnsäuregehalt des Guanos quantitativ zu ermitteln, welches auch zur Gewinnung von Harnsäure aus Guano, welchen man durch eine vorläufige Prüfung als harnsäurereich erkannt, benutzt werden kann, ist von J. Löwe mitgetheilt worden (Erdm. Journ. f. pr. Chem. B. 96, S. 408. Wittstein's Vierteljahrsschrift B. 16, S. 70) und besteht in Folgendem: 1 Gewth. unverdünnte englische Schwefelsäure erhitzt man in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtsth. bei 100° getrockneten und zerriebenen Guanos unter Umrühren mit einem Glasstabe ein. Dabei entwickelt sich unter starkem Aufschäumen viel Kohlensäure und Salzsäure. Wenn die Masse sich beruhigt hat und nur noch schwach nach Salzsäure riecht, verdünnt man sie mit der 12—15fachen Menge Wasser, wäscht den dadurch entstandenen gelben Niederschlag durch wiederholtes Auf- und Abgiessen von Wasser aus, kocht ihn mit verdünnter Alkalilauge, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wäscht die abgeschiedene Harnsäure aus und trocknet sie.

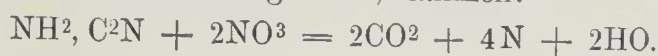
Harnsäuresalze.

Lösungen von ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien, bor- und phosphorsauren alkalischen Salzen lösen die Harnsäure in der Wärme viel reichlicher auf, als blosses Wasser durch Bildung von harnsaurem Alkali. Aber nur die neutra-

len Salze mit alkalischer Basis sind etwas reichlich in Wasser löslich. Die sauren Salze, welche man durch Einwirkung von Kohlensäure auf die ersteren erhält, sind sehr wenig löslich. Das Kalisalz bedarf von kochendem Wasser 70—80, von kaltem gegen 800 Th. zur Lösung, weit mehr noch das Natronsalz (125 und 1200), und noch mehr das Ammonsalz, nämlich 1600 Th. kaltes Wasser. Am meisten ist das Lithionsalz löslich ($^1/_{50}$ bei $+ 60^0$), daher das kohlensaure Lithion in neuerer Zeit als harnsteinlösendes Mittel besonders empfohlen wird.

Chemische Constitution der Harnsäure.

Die elementare Zusammensetzung der krystallisirten Harnsäure entspricht den Verhältnissen $2HO, C^{10}H^2N^4O^4 + 4Aq$. Das letztere Wasser ist Krystallwasser, welches in gelinder Wärme leicht entweicht, das erstere ist basisches Wasser, welches in den neutralen Salzen durch Basen vertreten wird. Die Harnsäure ist somit eine zweibasische Säure. Sie erleidet unter der Einwirkung oxydirender Agentien eine Reihe merkwürdiger Umwandlungen, welche sich am einfachsten überblicken lassen, wenn man dieselbe als eine gepaarte Säure auffasst, deren Componente Cyanamid ($NH^2, C^2N$ oder $N\frac{H^2}{C^2N}$) und eine einfachere Säure ($C^8N^2O^4$), für welche v. Liebig den Namen Urilsäure vorgeschlagen, sind, also = $2HO(N\frac{H^2}{C^2N}, C^8N^2O^4)$. Besonders interessant sind die durch Salpetersäure erzeugten Producte, welche je nach der Concentration der Säure verschieden sind. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. veranlasst unter Aneignung von 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser seitens der Urilsäure die Entstehung von Alloxan; minder conc. Salpetersäure ruft unter Aneignung von 4 Aeq. Sauerstoff die Entstehung von $2CO^2$ und von Parabansäure hervor; sehr verdünnte Salpetersäure veranlasst unter Theilnahme von 1 Aeq. Sauerstoff und 3HO die Entstehung von Alloxantin. Der zweite supponirte Component der Harnsäure, das Cyanamid, wird durch die bei diesen verschiedenen Processen auftretende salpetrige Säure in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser übergeführt, nämlich:



$$NH^2, C^2N + 2NO^3 = 2CO^2 + 4N + 2HO.$$

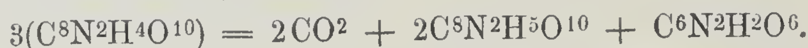
Alloxan.

Alloxan = $C^8H^4N^2O^{10}$. Dieser Körper, eins der interessantesten Zersetzungsproducte der Harnsäure, ist in neuerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen worden. Es kann erforderlichen Falls nach folgender von Liebig und Wöhler, denen wir überhaupt die erste umfassende Arbeit über die Harnsäure verdanken, gegebenen Vorschrift bereitet werden: Man wägt in einem Becherglase 120 Grm. (eine grössere Menge auf einmal zu nehmen, ist wegen der erfolgenden Erwärmung nicht rathsam) reine Salpetersäure von 1,4—1,42 spec. Gew. ab, und umgiebt das Glas mit eiskaltem Wasser. Die Harnsäure wird dann in kleinen Portionen eingetragen, mit der Salpetersäure mittelst eines Glasstabes innig vermischt und jedesmal mit dem Zugeben der neuen Portion gewartet, bis die vorhergehende sich aufgelöst und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, gegenfalls die Masse sich sehr stark erhitzt und das gebildete Alloxan wieder zerstört werden würde. Erst gegen das Ende der Sättigung ist dies nicht mehr zu befürchten. Schon nach Auflösung der ersten Portion der Harnsäure beginnt die Abscheidung von Alloxan als krystallinisches Pulver, da es in Salpetersäure wenig löslich ist, und nach und nach vermehrt es sich in dem Maasse, dass die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbreie wird. Man stellt diesen durch 24 Stunden an einem möglichst kalten Orte bei Seite, bringt dann alles abgeschiedene Alloxan in einen mit etwas Schiessbaumwolle lose verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge abtropfen, deren letzte Reste, soweit es möglich ist, durch vorsichtiges Aufgeben von eiskaltem Wasser verdrängt werden. Hierauf lässt man es auf einem Ziegelsteine vollkommen trocken werden, bevor man es zur Reinigung umkrystallisirt. Hierzu wird es in der kleinsten erforderlichen Menge warmen Wassers von höchstens $70^0$, das man allmälig zufügt, aufgelöst, dann durch einen warmen Trichter schnell filtrirt und erkalten gelassen, worauf das reine Alloxan in ansehnlichen wasserhellen Krystallen anschiesst, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^8N^2H^4O^{10}$, 6 Aq. entspricht. Die aus einer warm gehaltenen Lösung entstehenden Krystalle enthalten kein Wasser, verwittern daher nicht an der Luft, was mit den ersteren der Fall ist. — Eine andere Bereitungsweise von Alloxan, wobei die Anwendung von Salpetersäure umgangen und das Cyanamid durch An-

Bereitung von Alloxan.

eignung von 2HO in Harnstoff übergeführt wied, ist von Schlieper angegeben worden und besteht in Folgendem: Man vermischt in einer Schaale 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen offic. reiner Salzsäure und trägt dann langsam nach und nach 1 Unze fein zerriebenes chlorsaures Kali ein. Die Masse erwärmt sich von selbst und wird immer dünnflüssiger, ein Gas entwickelt sich nicht und die ganze Harnsäure wird in Alloxan und Harnstoff verwandelt. Nachdem man im Verlauf einer halben Stunde etwa ³/₄ des Salzes eingetragen hat, verdünnt man die heisse flüssige Masse mit dem doppelten Volum kalten Wassers, lässt die noch unveränderte Harnsäure sich absetzen und vermischt sie, nachdem man die entstandene Alloxanlösung davon abgegossen hat, mit noch etwas Salzsäure, erwärmt bis 50° C. und trägt den Rest von chlorsaurem Kali allmälig ein. Auch hier misslingt die Operation vollständig, sobald man die Erhitzung zu stark werden lässt. Durch Abkühlen der Flüssigkeit bis unter 0° kann das Alloxan krystallisirt erhalten werden. Das Alloxan ist in Wasser und Weingeist reichlich löslich, nicht aber in kalter Salpetersäure; die wässerige Lösung färbt die Haut roth und theilt ihr einen widrigen Geruch mit; sie röthet Lackmuspapier (daher auch die frühere übliche Benennung erythrische Säure), zerlegt aber nicht die kohlensauren Salze. Die mit etwas Ammoniak versetzte wässerige Lösung färbt sich beim Erwärmen roth, erleidet beim Zusatze einiger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyduls eine blaue Färbung, und wird nach dem Zusatze von wenig wässeriger Blausäure nach kurzer Weile weiss getrübt durch Bildung eines sehr lockeren, pulverigen weissen Niederschlages (Oxalan oder Oxaluramid). In der Siedehitze entwickelt die wässerige Alloxanlösung Kohlensäure und in der Flüssigkeit findet sich dann Alloxantin und Parabansäure, nämlich:

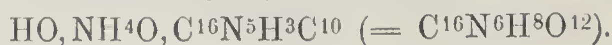
Alloxansäure.



$$3(C^8N^2H^4O^{10}) = 2CO^2 + 2C^8N^2H^5O^{10} + C^6N^2H^2O^6.$$

Dieselb Zersetzung tritt bei den wasserhaltigen Krystallen zuweilen von selbst ein, und ist das Aufbewahrungsgefäss fest verschlossen, so kann es wohl dabei zertrümmert werden. Mit wässerigen Alkalien gekocht, setzt sich Alloxan in alloxansaures Kali ($2KO, C^8N^2H^2O^8$) um, und dieses giebt bei längerem Kochen mit überschüssigem Kali unter Theilnahme von Wasser Harnstoff und 2 Aeq. mesoxalsaures Kali ($2KOC^3O^4$).

Alloxantin. Alloxantin = $C^8N^2H^5O^{10}$, welches unmittelbar aus der Harnsäure entsteht, wenn diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, unterscheidet sich in der Zusammensetzung von Alloxan nur durch 1 Aeq. Wasserstoff mehr, und entsteht sehr leicht aus diesem durch Einwirkung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w., daher man es auch aus den sauren Mutterlaugen des Alloxans nach vorgängig theilweiser Abstumpfung mit kohlensaurem Natron durch weitere Behandlung mit Schwefelwasserstoff, wobei Schwefel abgeschieden wird, als Nebenproduct gewinnen kann. Durch oxydirende Mittel kann es leicht in Alloxan zurückgeführt werden. Das Alloxantin ist in Wasser viel weniger löslich als Alloxan, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen kleinen, mehrentheils undeutlichen Krystallen und wird in Ammoniakdampf roth, giebt mit Barytwasser einen tiefviolettblauen Niederschlag. Das Rothwerden des Alloxantins in einer ammoniakalischen Luft beruht darauf, dass es dadurch in Wasser und einen neuen Körper übergeführt wird, dem eben diese Farbe zukommt. Man hat diesen Körper, welcher in goldgrünen Blättchen krystallisirt, die wie Cantharidenflügel glänzen, ein braunes Pulver geben und von Wasser in geringer Menge mit intensiver Pur-
Murexid. purfarbe gelöst werden, Murexid (eben in Bezug auf diese Farbe der Lösung) genannt. Es ist das saure Ammoniumsalz einer zweibasischen Säure, nämlich: saures purpursaures Ammoniumoxyd (Beilstein) =



$$HO, NH^4O, C^{16}N^5H^3C^{10} \; (= C^{16}N^6H^8O^{12}).$$

Es ist derselbe Körper, auf dessen Bildung beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure die oben erwähnte Reaction auf Harnsäure beruht. Beim Versetzen der Murexidlösung mit einer Säure zerfällt die Purpursäure in Alloxan und Murexan (Uramil), nämlich:



$$C^{16}N^5H^3O^{10} + 6HO = C^8N^2H^4O^{10} + C^8N^3H^5O^6.$$

Parabansäure.

Parabansäure. Wenn Harnsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so entsteht wohl auch zunächst Alloxan, da dieses aber gelöst bleibt, so unterliegt es sogleich der weiteren Einwirkung der Salpetersäure und wird zu Kohlensäure und Parabansäure oxydirt, welche in farblosen dünnen Blättchen auskrystallisirt, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $C^6N^2H^2O^6$ oder $2HO, C^6N^2O^4$ entspricht. Wird eine wässerige Lösung von Parabansäure mit Ammoniak übersättigt und erwärmt, so geht erstere unter Aneignung von 2HO in Oxalursäure über, welche aus der eingeengten Lösung als Ammoniumsalz auskrystallisirt und aus der conc. Lösung dieses letzteren durch Salzsäure in Gestalt eines weissen lockeren Krystallpulvers abgeschieden wird. Die elementare Zusammensetzung dieses letzteren entspricht dem Verhältnisse $C^6N^2H^4O^8$; sie kann als mit Harnstoff gepaarte Oxalsäure (daher auch der Name) betrachtet werden, worin sie auch in der That bei längerem Kochen mit Wasser übergeht. Der weisse Körper, welcher aus einer Alloxanlösung, wozu Ammoniak und Blausäure zugesetzt worden, sich abscheidet, ist Oxaluramid, d. h. oxalursaures Ammoniumoxyd minus 2HO.

---

Analogie zwischen Harnsäure und Caffein.

Beim Caffein (S. 441) ist bemerkt, dass dessen Verhalten zu oxydirenden Agentien viel Analogie mit dem Verhalten der Harnsäure unter ähnlichen Verhältnissen darbietet. Diese Analogie ist, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, in der That von der Art, dass daraus wohl auch auf eine ähnliche chemische Constitution geschlossen werden dürfte. Wird die wasserleere Harnsäure als Cyanamid-Urilsäure $= N^{H^2}_{C^2N}, C^8N^2O^4$ aufgefasst, so kann Theobromin als Cyanamid-Dimethylurilsäure $= N^{H^2}_{C^2N}, Me^2C^8N^2O^4$ und Caffein als Cyanmethylamid-Dimethylurilsäure $= N^{H}_{\substack{Me\\C^2N}}, Me^2C^8N^2O^4$ aufgefasst werden. Uebrigens tritt die Analogie in der chemischen Constitution der hydratischen Harnsäure und des Theobromins noch anschaulicher hervor, wenn erstere durch die rationelle Formel: $(HO)^2(N^{H^2}_{Cy}C^8N^2O^4)$, letzteres durch $Me^2(N^{H^2}_{Cy}C^8N^2O^4)$ ausgedrückt wird.

Harnsäure giebt mit mässig verdünnter Salpetersäure auf Kosten der Urilsäure:



$$\text{Parabansäure} = 2HO, C^6N^2O^4,$$

Caffein giebt unter gleichen Verhältnissen:



$$\text{Cholestrophan} = 2MeO, C^6N^2O^4,$$

also parabansaures Methyloxyd, und in der That ist auch das Cholestrophan aus der Parabansäure durch Substitution der beiden in letzterer enthaltenen Wassermolecüle zunächst durch 2AgO und dann durch 2MeO künstlich erzeugt worden, nämlich:



$$2AgO, C^6N^2O^4 + 2MeI = 2AgI + 2MeO, C^6N^2O^4.$$

Harnsäure giebt mit stark verdünnter Salpetersäure:



$$\text{Alloxantin} = C^8N^2H^5O^{10},$$

Caffein giebt:



$$\text{Amalinsäure} = C^8N^2(Me^2H^3)O^{10}$$

d. h. Dimethylalloxantin, welches wie Alloxantin die Haut roth färbt, und nach vorgängigem Zusatze von Ammoniak durch Eisenoxydullösung blau gefärbt wird.

Das Alloxantin giebt mit Ammoniak Murexid oder saures purpursaures Ammoniak $= NH^4O, HO, C^{16}N^5H^3O^{10}$ (Beilstein).

Amalinsäure giebt mit Ammoniak Murexoin oder saures purpursaures Tetramethylammoniumoxyd = $NMe^4O, HO, C^{16}N^5H^3O^{10}$ (Gerhardt), welches, wie Murexid, mit Wasser eine rothe Lösung liefert, die nach vorgängigem Zusatze von etwas Ammoniak durch Eisenoxydulsalz blau wird.

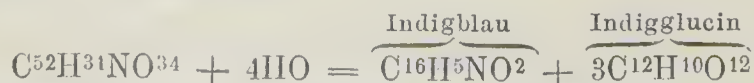
---

§ 203. Als Anhang zu den complexen Stickstoffverbindungen folgen hier noch einige Mittheilungen über die Indigostoffe, ferner über die sogenannten Proteinstoffe und Leimstoffe, insofern diese Stoffe auch in pharmaceutischer Beziehung von einigem Interesse sind, und unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für C, O und S.

A. Indigostoffe: Die mit dem Namen Indigo bezeichnete Handelswaare ist kein gleichartiger Körper, sondern, abgesehen von vorkommenden absichtlichen verfälschenden Zusätzen, ein Gemenge aus mehreren unter sich verschiedenen Körpern, von denen der besonders werthvolle blaue Farbstoff (Indigblau, Indigotine, Indenoxydul von Berzelius) allerdings der Quantität nach vorherrscht. Nach successiver Behandlung der fein gepulverten Waare zunächst mit verdünnter Salzsäure, welche mineralische Gemengtheile (kohlensaure Kalk- und Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd), ausserdem auch Indigleim aufnimmt, dann mit Kalilauge, wodurch Indigbraun und Kieselsäure aufgelöst werden, und schliesslich mit Weingeist in der Wärme, wobei ein harziger (Indigharz) und ein farbiger Körper (Indigroth) in Lösung übergehen, bleibt der blaue Farbstoff (40 bis 70%, und wohl auch darüber je nach Beschaffenheit des Rohmaterials), welcher allen diesen Lösungsmitteln widersteht, ziemlich rein zurück. Wird nun dieser Rückstand mit reinem Anilin (Phenylamin) siedendheiss behandelt, so wird das Indigblau gelöst und scheidet sich aus der siedendheiss filtrirten dunkelblauen Lösung während des Erkaltens in Krystallen aus, welche durch Waschen mit Weingeist vom anhängenden Anilin befreiet werden. Die Herrn A. de Augier und Alex. Bayer, welche zuerst dieses Verhalten des Anilins zum Indigblau kennen gelehrt, sind auch durch unmittelbare Behandlung guten Indigos mit Anilin zu gleichem Ziele. Gewinnung von reinem krystallisirten Indigblau, gelangt, doch wird durch das obige Verfahren ein nicht unbedeutendes Ersparniss an Anilin erzielt. Im Kleinen lässt sich auch krystallisirtes Indigblau in sehr einfacher Weise auf die Art gewinnen, dass man fein zerriebenen und wohl ausgetrockneten Indigo in einer flachen dünnen Porcellanschaale vorsichtig erhitzt: es bildet sich auf der Oberfläche ein Netzwerk von Krystallen, welche aus reinem Indigoblau bestehen.

Indigblau.

Das Indigblau ist in den Pflanzen (verschiedene Arten von *Indigofera*, besonders *I. Anil*, *I. tinctoria*, *I. argentea*, *I. disperma*, ferner *Isatis tinctoria*, *I. lusitana*, *Nerium tinctorium*, *Polygonum tinctorium* u. s. w.) nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird erst im Verfolg eines Gährungsprocesses, dem die Pflanzentheile in Berührung mit Wasser und vervielfältigtem Luftzutritte unterworfen werden, gebildet und abgeschieden. Alle Untersuchungen, besonders die sehr ausführlichen von Schunck (vgl. Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie B. 66, 73, 74 u. 75), haben zu der Annahme geführt, dass in den indigoliefernden Pflanzen ein eigenthümliches Glycosid, Indican genannt, enthalten sei, welches bei der erwähnten Gährung unter Theilnahme von Wasser in einen zuckerigen Körper (Indigglucin), welcher in Lösung bleibt, und Indigblau, welches als unlöslich sich ausscheidet, gemengt mit verschiedenen andern Nebenproducten, sich spaltet. Das Indican, welches Schunck aus dem Waid (*Isatis tinctoria*) isolirt dargestellt, hat die der Formel: $C^{52}H^{31}NO^{34}$ entsprechende Zusammensetzung und die erwähnte Spaltung entspricht der Gleichung:



$$C^{52}H^{31}NO^{34} + 4HO = \overbrace{C^{16}H^5NO^2}^{\text{Indigblau}} + \overbrace{3C^{12}H^{10}O^{12}}^{\text{Indigglucin}}$$

Im amorphen Zustande erhält man das Indigblau, wenn gepulverter Indigo mit alkalischen Flüssigkeiten bei Gegenwart sauerstoffabsorbirender Substanzen (z. B. Eisenvitriol, Operment, Traubenzucker) in Wechselwirkung gesetzt wird. Unter Zersetzung von Wasser, dessen Sauerstoff an den oxydirbaren Körper, der Wasserstoff dagegen an das Indigblau übergeht, wird letzteres in Indigweis (= $C^{16}H^6NO^2$)

übergeführt, welches von der alkalischen Flüssigkeit gelöst wird. Wird nun die Mischung bei Ausschluss der Luft sich klären gelassen, die gelbe Flüssigkeit dann abgegossen und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so geht unter Sauerstoffaufnahme und Wasserbildung das Indigweis wiederum in Indigblau über, welches als blauer amorpher Niederschlag sich ausscheidet.

Das krystallisirte Indigblau bildet purpurrothe metallischglänzende blätterige Kryställchen; das auf nassem Wege dargestellte ist ein dunkelblaues Pulver, welches beim Reiben Metallglanz und eine dunkele kupferrothe Farbe annimmt. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen in offenen Gefässen verdampft es bei 288⁰ unzersetzt in dunkel purpurrothen Dämpfen; bei raschem Erhitzen an der Luft schmilzt es, siedet und verbrennt mit heller Flamme und starkem Rauch. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert es kohlensaures Ammon, Cyanammonium, Anilin (welches daher auch den Namen hat), brenzliches Oel und hinterlässt glänzende aufgeblähte Kohle. — In Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, dagegen, wie schon erwähnt, sehr reichlich löslich in heissem Anilin. — Concentrirte Schwefelsäure, besonders rauchende, löst Indigblau in reichlicher Menge und zwar schon in der Kälte, vollständiger jedoch beim Siedepunkte des Wassers. Die dunkelblaue saure Flüssigkeit wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt, enthält aber das Indigblau keineswegs in unverändertem Zustande, sondern wesentlich als Indigblauschwefelsäure = $HO, C^{16}H^4NO\,2SO^3$. Wird in die verdünnte tiefblau gefärbte saure Flüssigkeit gereinigte Wolle oder Flanell gelegt, so geht die Indigblauschwefelsäure auf die Wollefaser über, während die freie Schwefelsäure in dem Wasser gelöst bleibt. Durch verdünnten Salmiakgeist kann der blau gefärbten Wolle die Säure entzogen und durch einen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd als indigblauschwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen werden, welches, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Man erhält, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis, eine farblose Lösung, die an der Luft blau wird und beim Verdunsten die Indigblauschwefelsäure als eine blaue amorphe Masse, die in Wasser und Weingeist löslich ist, hinterlässt. Wird fein zerriebener und dann gut ausgetrockneter Indigo in ein Setzkölbchen, worin vorgängig die 4—5fache Menge rauchender Schwefelsäure abgewogen worden, allmälig unter Schütteln eingetragen, das Kölbchen mit einem paraffingetränkten Korke verschlossen, dann an einem warmen Orte unter zuweiligem Schütteln bei Seite gestellt, die Mischung hierauf durch allmäliges Zugeben der 60fachen Menge Wasser verdünnt, absetzen gelassen, in ein anderes Gefäss vom Bodensatze abgegossen und durch Zugeben von reinem kohlensauren Kali alle Säure abgestumpft, so ist in letzter Instanz schwefelsaures Kali, welches in Lösung verbleibt, und indigblauschwefelsaures Kali entstanden, welches letztere, weil in der salzigen Flüssigkeit unlöslich, sich allmälig zu Boden setzt. Man sammelt den Bodensatz schliesslich in einem Filter, süsst mit wenigem Wasser aus, breitet dann das Filter auf einer Thonplatte aus und lässt trocken werden. Das also gewonnene Präparat, gewöhnlich Indigocarmin, und auch lösliches Indigblau genannt, ist in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, nicht aber in salzhaltigem Wasser, ebenso auch nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung wird als blaue Tinte, als Reagens, zur Herstellung des Waschblaues und als Färbemittel (Sächsischblau) benutzt. Durch wässeriges Chlor, Brom, Salpetersäure wird es zerstört. Das oben erwähnte Indigweis, vom Indigblau in Betreff der elementaren Zusammensetzung nur durch einen etwas höheren Gehalt an Wasserstoff unterschieden, kann auch isolirt gewonnen werden, indem man zu diesem Behufe die durch längere Berührung von zerriebenem Indigo mit Wasser, Kalk und Eisenvitriol gewonnene gelbe Flüssigkeit mittelst eines Hebers, in ein mit Kohlensäuregas gefülltes Gefäss abfliessen lässt, das Gefäss dann mit heisser verdünnter Salzsäure auffüllt, mit einem paraffingetränkten Kork verschliesst und hinstellt. Das in dem Kalkwasser gelöst gewesene Indigoweis wird durch die Salzsäure in weisslichen Flocken gefällt, die allmälig in schimmernde Krystallschüppchen sich umwandeln. Die überstehende Flüssigkeit wird nach mehreren Tagen mittelst eines Hebers abgelassen, der Niederschlag rasch auf ein Filter gebracht, das man sogleich unter eine Glocke stellt, durch welche, um die atmosphärische Luft auszutreiben, ein Strom Kohlensäuregases geleitet wird, und wäscht ihn dann darunter mit gut ausgekochtem,

Indigblauschwefelsäure.

Indigcarmin.

Indigweiss.

in verschlossenen Gefässen erkaltetem Wasser aus. Das Filter mit Inhalt wird dann im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es ist geruch- und geschmacklos, neutral, unlöslich in Wasser, löslich mit gelber Farbe in Weingeist, Aether und alkalischen Flüssigkeiten; aus diesen Lösungen wird es durch Zutritt von Sauerstoff als Indigblau abgeschieden.

---

Ein weiteres Derivat des Indigblaus ist das Isatin ($C^{16}H^5NO^4$), von Berzelius Indenoxyd genannt, weil es sich vom Indigblau (Indenoxydul) in Betreff der Elementarzusammensetzung nur durch einen höhern Sauerstoffgehalt unterscheidet. Es entsteht durch Behandlung von Indigblau, an dessen Stelle auch unmittelbar Indigo verwendet werden kann, mit mässig verdünnter Salpetersäure, bildet im reinen Zustande durchsichtige prismatische Krystalle von rothbrauner Farbe, die ein orangerothes Pulver geben, ist in heissem Wasser, heissem Weingeist, auch in Aether löslich, und ist selbst wieder der Ausgangspunct zahlreicher Derivate.

---

Lackmus.

Wie das Indigblau so ist auch das Lackmusblau das Product eines unter Mitwirkung von Ammoniak vor sich gehenden Gährungsvorgangs, welchem gewisse Flechten (besonders *Roccella tinctoria*, *Lecanora tartarea*, *Variolaria dealbata*), nachdem sie vorher gemahlen worden, unterworfen werden. Das Rohproduct, im Handel in Form quadratischer dunkelblauer Kuchen von mattem erdigem Bruche vorkommend, enthält eine grosse Menge erdiger Theile (Gyps, Kreite, Thon), welche zur Vermehrung der Masse hinzugesetzt werden. Der wesentliche färbende Gemengtheil ist von Kane, welchem man die ausführlichste Untersuchung des Lackmus verdankt, Erythrolitmin genannt und dessen Elementarzusammensetzung entsprechend der Formel: $C^{26}H^{22}O^{12}$ gefunden worden. Im isolirten Zustande besitzt es eine hellrothe Farbe, welche in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten in eine blaue übergeht, bei nachträglichem Zusatz von Säure aber wiederum roth wird. Auf diesen Vorgängen beruht eben die Anwendung der Lackmustinctur und des damit gefärbten Papiers als Erkennungsmittel der Acidität und der Alkalität einer Lösung.

Die Lackmustinctur stellt man dar durch Abreiben von Lackmus mit der 6fachen Menge heissen destillirten Wassers (wobei etwa $1/8$ vom Lackmus sich löst), setzt dann der Mischung 2 Th. Weingeist zu und filtrirt. — Behufs der Bereitung von Lackmuspapier wird die ohne Zusatz von Weingeist gewonnene und nachträglich filtrirte Flüssigkeit in zwei Hälften getheilt, zu der einen Hälfte unter Umrühren verdünnte Phosphorsäure zugetröpfelt, bis die Farbe eben roth erscheint, darauf die noch blaue Hälfte hinzugemischt, das Ganze in eine flache Schaale gegeben, und Streifen feinen ungeleimten Papiers hindurchgezogen und diese behufs des Trocknens auf Fäden gehängt.

---

Proteinstoffe,

B. Proteinstoffe. Man bezeichnet mit diesem Namen, mit welchen die Bezeichnungen: Albuminkörper, Eiweissstoffe gleichbedeutend sind, eine Klasse von sehr zusammengesetzten, nämlich ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch noch Schwefel enthaltenden, und in Folge davon sehr veränderlichen Körpern, die in keinem Organismus, gleichviel ob pflanzlichen oder thierischen Ursprungs, fehlen und für denselben von höchster Bedeutung sind. Sie werden ausschliesslich in der Pflanzenzelle aus einfacheren Verbindungen erzeugt und im Thierkörper, der sie nur zu assimiliren und dabei theilweis zu modificiren, aber niemals selbst hervorzubringen vermag, als wichtigste Nährstoffe verwendet. Ihre Bildung in der Pflanze ist wesentlich durch die Gegenwart gewisser unorganischer Salze bedingt, die sich dabei zum Theile so innig mit ihnen vereinigen, dass es schwer hält, sie davon vollständig zu befreien. Sie hinterlassen daher, so rein als immer möglich dargestellt, beim Verbrennen stets Asche bis zu mehreren Procenten, die zum grössern Theile aus phosphorsauren, zum geringern Theile aus kohlensauren Verbindungen von Alkalien, Kalk und Magnesia besteht.

In Betreff der procentischen Zusammensetzung bieten die verschiedenen Proteinstoffe (Albumin, Fibrin, Casein und deren durch den verschiedenen Ursprung bedingte Varietäten) nur geringe Abweichungen dar. Sie enthalten 51—54% Kohlenstoff, im Mittel 7% Wasserstoff, 15—18% Stickstoff, 21—25% Sauer-

stoff und 0,9—1,7% Schwefel. Die chemische Constitution ist durchaus noch unbekannt; nach dem geringen Schwefelgehalt zu urtheilen, muss aber das Moleculargewicht ein sehr hohes sein. Die von Mulder ausgesprochene Ansicht, dass ihnen allen ein schwefelfreies Radical gemeinsam sei, welches er eben Protein (von πρωτεύω, ich nehme den ersten Platz ein, weil es sich gleichsam als die erste organische Grundlage aller Organismen verhalten sollte) nannte und wovon eben obiger Collectivname abgeleitet, hat sich nicht bestätigt.

Die Proteinstoffe besitzen nachstehende gemeinschaftliche Eigenschaften: Sie sind mehrentheils eines doppelten Zustandes fähig, des flüssigen (in Wasser löslichen) und geronnenen (unlöslichen), und können einmal geronnen ohne Veränderung ihrer Eigenschaften nicht wieder in den flüssigen Zustand übergeführt werden. — Sie sind, mit wenigen Ausnahmen, nicht krystallisirbar, daher, wie schon erwähnt, kaum vollkommen rein, d. h. frei von allen Beimengungen, darzustellen, weswegen sie auch je nach ihrer Abstammung manche Abweichungen in ihren speciellen Eigenthümlichkeiten darbieten. — Sie sind im flüssigen Zustande sehr wasserhaltig und mit kaltem Wasser vollkommen mischbar, und unterscheiden sich untereinander hauptsächlich durch die besondere Art, wie sie aus solchem gelösten Zustande in den geronnenen übergeführt werden. — Sie sind in geronnenem Zustande in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, löslich in verdünnten Alkalien und zum Theile in Essigsäure und gemeiner Phosphorsäure. Die wässerige Lösung der nicht geronnenen und ebenso die schwach alkalische Lösung der geronnenen werden durch Mineralsäuren, die gemeine Phosphorsäure ausgenommen, und durch Metallsalze gefällt, daher die Anwendung solcher Lösungen zur Paralysirung metallischer Gifte. Chlor veranlasst einen chlorhaltigen Niederschlag. — Bei längerer warmer Digestion der alkalischen Lösung wird Schwefelkalium erzeugt. — Die essigsaure Lösung wird durch Blutlaugensalz und Gerbsäure gefällt. — Die geronnenen werden von concentrirter Salpetersäure intensiv citrongelb gefärbt und bei fortgesetzter Einwirkung in der Wärme in Oxalsäure und einen gelben in Wasser unlöslichen, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslichen Körper (Xanthoproteinsäure) verwandelt. — Bei gelindem Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, die salpetrige Säure enthält (Millon's Reagens, bereitet durch Auflösen von 1 Th. Quecksilber in 1 Th. kalter conc. Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Volum Wasser), färben sie sich schön roth, mit einem Stich ins Violett. — Von conc. Salzsäure werden sie in der Wärme gelöst und diese Lösung färbt sich bei längerer Erhitzung intensiv violettblau. — Mit etwas Zuckerlösung und darauf mit conc. Schwefelsäure vorsichtig übergossen, färben sie sich, der Gallensäure ähnlich (vgl. S. 366), anfangs roth, dann dunkelviolett und zwar um so schöner, je freier der Luftzutritt. — Durch Iodlösung werden sie gelb. — Mit verdünnten oxydirenden Agentien, so verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder chromsaurem Kali, der Destillation unterworfen, liefern sie zahlreiche der Ameisensäurereihe angehörende saure Destillationsproducte und deren Aldehyde, ferner Benzoësäure, Benzaldehyd, Blausäure u. s. w. — Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, gehen sie bald unter Aushauchungen übelriechender Producte in Fäulniss über, wobei neben kohlensaurem, buttersaurem, baldriansaurem und capronsaurem Ammon, welche wesentlich den eigenthümlichen Geruch und Geschmack alten Käses bedingen, noch anderweitige neutrale stickstoffhaltige Körper (so Leucin und Tyrosin, welche auch unter Einwirkung von mässig verdünnter Schwefelsäure und von schmelzendem Kalihydrat erzeugt werden, vgl. S. 465) entstehen. — Die in Entmischung und Umwandelung begriffenen Proteinsubstanzen verhalten sich gegen viele an und für sich sehr stabile organische Körper als kräftige Gährungserreger; auch ist es sehr wahrscheinlich, dass Diastas (von διάστασις, Trennung oder Spaltung), das in der gekeimten Gerste (Malz) enthaltene, bei der Gummi- und Zuckergährung wirksame Ferment (vgl. S. 211), Synaptas (von συνάπτειν, vereinigen), das in den süssen und bittern Mandeln enthaltene, bei der Bittermandelölgährung thätige Ferment (vgl. S. 450), Ptyalin (von πτύαλον, Speichel) oder Speicheldiastas, weil man demselben die Fähigkeit zuschreibt, die stärkemehlhaltigen Nahrungsmittel auch löslich zu machen, endlich Pepsin (von πέψις, Verdauung), d. h. das die Verdauung der Speisen bedingende Secret der Drüsenhaut des Magens, nichts anderes sind, als derartige metamorphische albuminöse

deren gemeinsame Eigenschaften.

Substanzen. Auch die Hefe, das in so kräftiger Weise die Weingeistgährung hervorrufende Ferment, besteht im Wesentlichen aus rundlichen Zellen mit einem albuminösen Inhalt.

Im thierischen Ernährungsprocesse spielen die Proteinstoffe, und zwar besonders diejenigen, welche unter den besondern Namen Eiweissstoff (Albumin), Faserstoff (Fibrin) und Käsestoff (Casein) begriffen werden, eine wichtige Rolle, denn sie machen die wesentlich nährenden (plastischen) Bestandtheile der Nahrungsmittel der Herbivoren und Carnivoren aus, und der Gehalt der Nahrungsmittel daran bedingt hauptsächlich den Nutritionswerth dieser letzteren, um so mehr, als andere für die Ausbildung des thierischen Körpers wichtige anorganische Verbindungen, wie die phosphorsauren Erdsalze und Alkalien, ihre constanten Begleiter sind. Die Urerzeuger der Proteinstoffe sind aber, wie bereits erwähnt, die Pflanzen.

---

Collagen. C. Leimstoffe. Mit den Proteinstoffen in der qualitativen Zusammensetzung übereinstimmend, aber in der quantitativen (der Kohlenstoffgehalt ist geringer, der Stickstoffgehalt grösser) und dem chemischen Verhalten davon nicht unerheblich verschieden, ist die dem thierischen Körper ausschliesslich angehörende Substanz, welche hauptsächlich die Grundlage der thierischen Gewebe, als des Zellgewebes (nicht aber des sogenannten elastischen Gewebes, so die gelben Bänder der Wirbelsäule, die äussere Haut der Arterien), der Lederhaut, der Membranen, Sehnen, Bänder, Knochen und Knorpel, endlich auch des Hirschhorns bildet und Collagen oder Leimerzeuger genannt wird, wegen ihrer Eigenschaft durch anhaltendes Kochen mit Wasser in das verwandelt zu werden, was man Leim oder Glutin nennt. Die elastischen Gewebe liefern keinen Leim. In dem Zustande, in welchem die leimgebende Substanz in den genannten thierischen Körpern enthalten ist, löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Weingeist, Aether, Oelen, auch zeigt sie gegen Essigsäure und Blutlaugensalz, gegen concentrirte Salpeter- und Salzsäure, ebenso gegen salpetersaure Quecksilberlösung kein dem der Proteinstoffe ähnliches Verhalten, geht aber im feuchten Zustande sich selbst überlassen ebenso leicht in Fäulniss über und liefert dabei zum Theile ähnliche Producte. In Auflösungen von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd, Gerbsäure eingeweicht, entzieht sie dem Wasser diese Stoffe, geht damit innige Verbindungen ein und verliert dadurch die Eigenschaft zu faulen. In ähnlicher Weise verhält sich das leimgebende Gewebe, somit auch die thierische Haut, gegen eine Auflösung von Alaun, der man Kochsalz zugesetzt; es verbindet sich mit einem Theile des Thonerdesalzes und wird dadurch in Luft und kaltem Wasser unveränderlich. Auf diesem letztern Verhalt beruht die Weissgerberei, sowie auf dem vorerwähnten Verhalten gegen Gerbsäure im Wesentlichen die Lohgerberei, welche bekanntlich in sehr grossem Maassstab ausgeführt wird und in der That zur eigentlichen Aufgabe hat, die durch Anwendung mechanischer und chemischer Mittel von Allem, was nicht leimgebendes Gewebe ist, befreite thierische Haut mit Gerbstoff so vollständig wie möglich zu durchdringen und sie dadurch in das zu verwandeln, was man Leder nennt.

Leim. Durch längeres Kochen mit Wasser (6—24 Stunden je nach der Art des Materials), schneller bei Anwendung höheren Drucks, werden alle leimgebenden Substanzen endlich in Leim verwandelt und als solche gelöst. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, welche dann in zweckmässiger Weise an der Luft getrocknet wird. Die Leimlösung wird bei sehr grosser Verdünnung durch Gerbsäure und gerbsäurehaltige Auszüge von Vegetabilien gefällt, worauf auch die Anwendung der Gerbsäure zur Erkennung und Bestimmung des Leims, und umgekehrt, beruht. — Die meisten Metallsalze, ebenso Alaun und Blutlaugensalz veranlassen keine Fällung. Chlor verhält sich wie gegen die Lösung von Proteinsubstanzen, ebenso Quecksilberchloridlösung. — Auch unter der Einwirkung von Schwefelsäure und von Aetzkali werden aus den Leimstoffen und dem Leime selbst ähnliche Producte wie aus den Proteinstoffen unter gleichen Verhältnissen erzeugt; in sehr reichlicher Menge wird aber bei Anwendung von Leim, ausser Leucin und Tyrosin (S. 465), ein dritter Körper gebildet, welcher in Bezug hierauf

und wegen seines süssen Geschmackes Leimsüss, Leimzucker (Glycocoll, Glycin) genannt worden ist und dessen chemische Constitution bereits besprochen wurde (S. 351). — Der trockenen Destillation unterworfen liefern die leimgebenden Gewebe ähnliche Producte wie die Proteinstoffe, so kohlensaures Ammon und zahlreiche ölige Aminbasen, welche daher auch Gemengtheile des sogenannten ätherischen Thieröls (*Ol. animale Dippelii*) sind. — Der reinste Leim, welcher auch pharmaceutische Anwendung (bei der Darstellung des englischen Klebpflasters) findet, ist der Fischleim (*Ichthyocolla*), welcher aus der Schwimmblase gewisser Fische (besonders von *Accipenser Huso, Sturio, stellatus* u. a.) bereitet wird.

Chondrin. Eine besondere Art von Leim ist der Knorpelleim auch Chondrin (von χόνδρος, Knorpel, daher das Urmaterial auch als Chondrogen bezeichnet wird) genannt. Es wird erhalten in ähnlicher Weise wie das Glutin, jedoch unter Anwendung der permanenten (nicht verknöchernden) Knorpeln, so aus den Rippen-, Gelenkkopf-, Luftröhren-, Nasenknorpeln, der Hornhaut, aus dem Knochenknorpel vor der Verknöcherung. Derselbe unterscheidet sich durch mehrere chemische Reactionen (die Lösung wird durch Säuren, auch Essigsäure, Alaun-, Eisenoxyd-, Quecksilber- und Bleizuckerlösung gefällt) wesentlich vom Glutin, steht auch demselben in Bezug auf technische Verwendbarkeit sehr nach.

---

Keratin. Verschieden vom Collagen und Chondrogen ist das Horngewebe oder Keratin (von κέρας, Horn) welches die wesentliche Grundlage der hornartigen Gewebe bildet, woraus zum grössten Theile die Epidermis (daher auch die Bezeichnung Epidermose) der Thiere, Haare, Wolle, Borsten, Federn, Nägel, Klauen, Hufen und Hörner (das Hirschhorn ausgenommen), ebenso das Fischbein und Schildplatt bestehen. Die Elementarbestandtheile sind dieselben wie bei den Protein- und Leimstoffen, der Schwefelgehalt jedoch grösser, auch hinterlassen sie nach der Verbrennung eine verhältnissmässig kieselsäurereiche Asche. Durch kochendes Wasser wird die Hornsubstanz nicht gelöst, aber erweicht, so dass getrennte Theile sich dann durch Zusammenpressen zu einem Ganzen vereinigen lassen. Von alkalischen Flüssigkeiten wird dieselbe in der Wärme, je nach der geringern oder grössern Cohärenz, mehr oder weniger leicht und unter Auftreten von Ammoniak aufgelöst. Bei Zufügung von Säuren zu der Lösung wird reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und eine gelatinöse stickstoffhaltige Substanz ausgefällt. Besonders reich an Schwefel (bis zu 5 Proc.) sind die Menschenhaare, daher auch deren Schwärzung durch Silber- und Bleisalze. — Salpetersäure färbt die Hornsubstanz gelb, Ammoniak dann orange.

---

Fibroin. Weiter verschieden auch von der Hornsubstanz, dem Keratin, ist der Stoff, welcher die wesentliche Masse der Seide ausmacht und Fibroin genannt wird. Die rohen Seidenfäden bestehen aus einem innern Kern und einer äussern Hülle; behandelt man dieselben mit starkem Weingeist, so zieht dieser etwas Fett aus; kocht man hierauf successiv mit Wasser und verdünnter Essigsäure, so zieht ersteres leimgebende Subtanz, letztere Eiweisssubtanz aus. Das übrigbleibende, 65—70 Proc. von der rohen Seide betragend, ist der eigentliche Seidenfaserstoff oder Fibroin. Dieses ist in kaltem und siedendem Wasser, auch in Essigsäure nicht löslich, auflöslich in Kalilauge und unterscheidet sich von der Substanz der Wollenfaser chemisch zunächst wesentlich durch den Mangel an Schwefel, daher die mittelst Aetzkalilauge bewirkte Lösung beim Zusatze einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium keine Färbung annimmt, während das genannte Reagens in einer gleichen Lösung von Wolle oder Haar eine violette Färbung bewirkt. Gegen eine wässerige Lösung von Pikrinsäure verhalten sich Wolle und Seide gleich, beide werden gelb gefärbt, die vegetabilischen Fasern dagegen nicht (vgl. S. 253). — Beim Digeriren mit concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme wird Seidefaserstoff gelöst, nicht aber Wollenfaser, noch auch Baumwolle- und Leinfaser, welche daher zurückbleiben, wenn in dem Seidegewebe enthalten (in Betreff mikroskopischer Unterscheidung vgl. S. 214).

Chitin.

Das Gewebe der Spinnen und anderer verwandten niedern Thiere besteht ebenfalls zum Theile aus Fibroin, dagegen verhält sich der Stoff, welcher die Grundlage der Panzer der Gliederthiere (Insecten, Arachniden, Krustaceen) bildet, wie eine innige Verbindung eines Proteinkörpers mit Cellulose. Man hat diese Substanz Chitin (von χίτων, Panzer) genannt.

---

# *B.* Metalle.

## 15. Kalium.

K = 39,2.

Vorkommen des Kaliums.

§ 204. Das Kalium, auch Potassium genannt, ist die metallische Grundlage des Kalis (ein Wort arabischen Ursprungs, so viel als das Gebrannte bedeutend, in Bezug auf die Gewinnung des Kalis aus der Asche verbrannter Pflanzen), daher der Name; es wurde zuerst 1807 von H. Davy auf elektrochemischem Wege isolirt dargestellt. Es ist als kieselsaures Kaliumoxyd im Mineralreiche häufig verbreitet, besonders in Verbindung mit kieselsaurer Thonerde in den Feldspathgesteinen, aus denen es durch das kohlensäurehaltige Wasser ausgezogen und in die Pflanzen übergeführt wird, in deren Organismus es grösstentheils in organischsaures Salz übergeht.*) Beim Einäschern der Pflanzen bleibt es in der Asche zum grössten Theile als kohlensaures Salz zurück. Durch Auslaugen der Asche wird es nebst den übrigen in Wasser löslichen Salzen (schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium und Chlornatrium) aufgenommen. Die gewonnene Lauge wird eingekocht, durch successives Erkalten- und Krystallisirenlassen von den fremden Salzen theilweise befreit,

Bereitung der Potasche.

Gehalt der Pflanzenasche an Kali.

*) Die Fähigkeit der Pflanzen, das im Boden vorhandene Kali sich anzueignen, ist übrigens nicht für alle Pflanzen gleich. Manche Pflanzen bedürfen zu ihrem Gedeihen viel Kali, andere weniger; manche Pflanzenasche ist daher reich an Kali, andere dagegen arm daran. So beträgt die Ausbeute an Potasche aus verschiedenen Pflanzen durchschnittlich von 1000 Theilen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fichtenholz | 0,45 | Gerstenstroh | 5,80 |
| Pappelholz | 0,75 | Farnkraut | 6,26 |
| Buchenholz | 1,45 | Binse | 7,22 |
| Eichenholz | 1,53 | Maisstengel | 17,50 |
| Buchsbaumholz | 2,26 | Sonnenblumenstengel | 20,00 |
| Weidenholz | 2,85 | Brennnessel | 25,03 |
| Ulmenholz | 3,90 | Wickenkraut | 27,50 |
| Weizenstroh | 3,90 | Trockene Weizenstengel vor der Blüthe | 47,00 |
| Disteln | 5,00 | Wermuthkraut | 73,00 |
| Weinreben | 5,50 | Erdrauchkraut | 79,00 |

Aber selbst bei der nämlichen Pflanze ist die Ausbeute an Asche und deren Gehalt an Kali verschieden, je nach den einzelnen Organen, welche dieselbe geliefert haben. So liefern die Blätter wohl 5—6mal so viel Asche als das Holz eines und desselben Baumes, und die erstere ist auch reicher an Kali als die letztere. Pflanzen, welche im Allgemeinen nach dem Verbrennen eine verhältnissmässig kalireiche Asche hinterlassen, werden daher auch vorzugsweise als Kalipflanzen (die Chenopodien, die Melden, der Wermuth, die Rüben u. s. w.) bezeichnet.

die Mutterlauge endlich eingetrocknet und der trockene Rückstand zuletzt calcinirt, d. h. beim Zutritte der Luft bis zum Glühen erhitzt, um alles Wasser auszutreiben und die kohligen Theile zu verbrennen. Die weissgebrannte Masse, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali bestehend, kommt in Stücke zerschlagen unter dem Namen Potasche (daher der Name *Potassium* und der französische Name *Potasse* für Kali oder Kaliumoxyd) in den Handel und dient theils unmittelbar, theils mittelbar zur Darstellung vieler technisch und arzneilich angewandten Kaliumverbindungen. Das Kalium selbst wird durch Desoxydation von kohlensaurem Kali dargestellt, indem man ein inniges Gemenge aus diesem und Kohle, am zweckmässigsten in der Form von verkohltem rohen Weinstein, in einer Flasche aus Schmiedeeisen, womit eine passend construirte Vorlage, worin Steinöl enthalten, verbunden ist, bis nahe zum Weissglühen erhitzt. Das kohlensaure Kali wird hierbei durch die Kohle zu Kalium und Kohlenoxyd reducirt (nämlich: $KOCO^2 + 2C = K + 3CO$), welche beide unter diesen Verhältnissen dampfförmig auftreten. Das Kohlenoxydgas durchströmt die Vorlage und entweicht durch eine dazu bestimmte Oeffnung in den Raum, während die Kaliumdämpfe bei ihrem Eintritt in die abgekühlte Vorlage zu Tropfen sich verdichten, welche in dem Steinöle zu Boden sinken und dadurch gegen den oxydirenden Einfluss der Luft geschützt werden. Die Operation wird durch die Leichtentzündlichkeit der Kaliumdämpfe, ganz besonders aber durch die Entstehung einer eigenthümlichen festen Verbindung aus Kalium und Kohlenoxyd innerhalb des die eiserne Flasche mit der Vorlage verbindenden eisernen Rohrs, durch welche Verbindung das letztere sehr leicht sich verstopft, nicht allein sehr erschwert, sondern auch gefahrvoll gemacht. Das gewonnene Kalium wird schliesslich durch Umdestilliren gereinigt. **Bereitung von Kalium**

**Dessen Eigenschaften.** Das Kalium ist zinnweiss, auf dem frischen Schnitte stark metallglänzend, besitzt ein spec. Gew. = 0,865, ist zwischen + 10° und 15° weich wie Wachs, bei 0° spröde, schmilzt bei 62½° C., verdampft in der Glühhitze in grünen Dämpfen und lässt sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre destilliren. An der Luft erhitzt, fängt es Feuer und verbrennt mit violetter Flamme. Es zersetzt sogar eiskaltes Wasser mit grosser Heftigkeit, sich in Kaliumoxydhydrat umwandelnd, während der frei werdende Wasserstoff (nämlich: $K + 2HO = KOHO + H$), hoch erhitzt mit der Luft in Berührung kommend, sich entzündet und mit violettem Lichte verbrennt, in Folge darin verdampfenden Kaliums.

Mit Sauerstoff giebt Kalium zwei bestimmte Verbindungen: Kaliumoxyd = $KO$ oder, wenn O = 16, $K^2O$ und Kaliumhyperoxyd = $KO^4$ oder $K^2O^4$. Das letztere entsteht unmittelbar durch Verbrennen von Kalium in einem Uebermaasse von trockenem Sauerstoffgase, das erstere durch Zusammenschmelzen von Kaliumhyperoxyd mit der dreifachen Menge metallischen Kaliums.

**Kaliumsalze.** Das Kaliumoxyd oder Kali ist die Grundlage der Kalium-Sauerstoffsalze. Es hat von allen Basen zu den Säuren die grösste Anziehung und neutralisirt dieselben am vollkommensten, so dass bei schwachen Säuren sogar die alkalische Reaction des Kalis vorherrscht. Die Kaliumsauerstoffsalze und die denselben entsprechenden Kaliumhaloidsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind feuerbeständig, wenn die Säure selbst nicht leicht zersetzbar ist. Sie sind meist in Wasser löslich; die Auflösung wird durch ätzendes und kohlensaures Natron nicht getrübt (Unterschied von den übrigen anorganischen Basen, Natron und die sich diesem anschliessenden Alkalien im engern Sinne ausgenommen) und auch keine, rothes Lackmuspapier bläuende Dämpfe daraus entwickelt (Unterschied

von den Ammoniumsalzen). Einige Kalisalze sind jedoch in Wasser nur in verhältnissmässig geringer Menge löslich, so das überchlorsaure, zweifach-wein- und traubensaure, das zweifach-kleesaure und das picrinsaure Salz, daher auch nicht allzuverdünnte Lösungen von Kalisalzen durch Zusatz der genannten Säuren gefällt werden (Unterschied von Natriumsalzen).

Erkennung der Kaliumsalze.

Es gründet sich hierauf die Anwendung einer Auflösung von picrinsaurem Natron, und ebenso auch die Anwendung einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron als Erkennungsmittel für in der 8—20fachen Menge Wassers gelöste Kalisalze. Es entsteht mehr oder weniger schnell, je nach dem Grade der Verdünnung, mit ersterem Reagens ein gelber krystallinischer Niederschlag von picrinsaurem Kali, welches gegen 250 Th. kalten Wassers zur Auflösung bedarf, mit dem zweiten ein weisser krystallinischer Niederschlag von ebenfalls wenig löslichem sauren weinsauren Kali (Weinstein). Doch darf bei diesen Prüfungen die fragliche Flüssigkeit keine erhebliche Menge freier Mineralsäure enthalten, wodurch im ersten Falle Picrinsäure ausgefällt, im zweiten die Fällung von Weinstein verhindert werden könnte. So wird z. B. eine Lösung von 2fach-schwefelsaurem Kali durch Weinsäure nicht gefällt. Man muss in solchem Falle den grössten Theil der freien Mineralsäure vorher durch Natron abstumpfen. Beide Reagentien verhalten sich übrigens gegen Ammonium ziemlich in gleicher Weise, daher vor deren Anwendung zur Erkennung von Kaliumsalzen die Abwesenheit von Ammoniumsalzen festgestellt werden muss. — Ausserdem findet in Lösungen von Kalisalzen (am besten nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure, oder nachdem man dieselben in Chlorkalium übergeführt) noch eine Fällung statt beim Zusatz von Platinchlorid durch Bildung von besonders in weingeistiger Flüssigkeit sehr wenig löslichem Kalium-Platinchlorid ($KCl,PtCl^2$) (weiterer Unterschied von Natrium-, nicht aber von Ammoniumsalzen), ferner von schwefelsaurer Thonerde durch Bildung eines krystallinischen Niederschlages von schwefelsaurer Kali-Thonerde (Kalialaun), und endlich von Fluorkieselwasserstoffsäure durch Bildung von fluorkieselsaurem Fluorkalium ($3KFl\,2SiFl^3$), welches einen durchscheinenden gelatinösen Niederschlag bildet, der für sich geglüht in entweichende Fluorkieselsäure und zurückbleibendes Fluorkalium zerfällt. — Die im Mineralreiche vorkommenden und ebenso auch die künstlich dargestellten kalihaltigen Doppelsilicate (z. B. Feldspath, Glas) sind in reinem Wasser ganz unlöslich, mehrentheils auch durch Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, sehr schwierig angreifbar, daher man sich auch dieser letztern zu deren Aufschliessung bedient. — Wird eine kleine Probe eines Kaliumsalzes auf dem Oehre des Platindrahtes in die Löthrohrflamme gebracht, so nimmt diese eine violette Färbung an, welche jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron durch die gelbe Färbung, wie sie das Natriumsalz hervorbringt, verdeckt wird. Betrachtet man diese Flamme aber durch ein blaues Glas (Kobaltglas), wodurch die gelbe Farbe der Natronflamme nicht gesehen werden kann, so sieht man deutlich die durch das Kaliumsalz bewirkte Färbung der Flamme. — Im Spectrum (vgl. § 250 Anm.) der Kaliumflamme sind zwei helle Linien wahrnehmbar, deren eine roth, die andere violett gefärbt ist. — Wird zu einer nickeloxydhaltigen Boraxperle etwas von einem Kaliumsalze zugefügt, so erscheint erstere beim Umschmelzen blau gefärbt.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Kalis ($KO = 47{,}2$) geschieht gewöhnlich in der Form von Kalium-Platinchlorid ($KCl,PtCl^2 = 244{,}7$), folglich $\frac{244{,}7}{47{,}2} = 5{,}178$ als Divisor jedweder Quantität gewonnenen Kalium-Platinchlorids, um die entsprechende Menge Kaliumoxyds kennen zu lernen. — Das Kaliumplatinchlorid, welches von Wasser von mittlerer Temperatur etwas über 100 Th., von stärkstem Weingeiste (absoluter Alkohol des Handels) wohl über 12000 Th. zur Lösung bedarf, hinterlässt beim Glühen metallisches Platin und Chlorkalium, welches durch Wasser von ersterem getrennt werden kann, so dass auf diese Weise aus allmälig angehäuften Mengen von dem Niederschlage das Platin sich wieder gewinnen lässt. Die Reduction wird sehr erleichtert, wenn man von Zeit zu Zeit ein Körnchen Kleesäure in den Tiegel giebt.

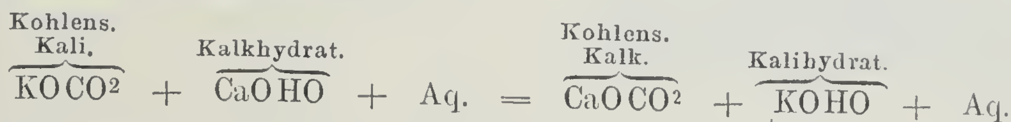
Pharmaceutisch angewandte Kaliumverbindungen sind folgende:

## 1. Kaliumoxydhydrat.

KOHO oder (wenn O = 16) KHO = 56,2.

(Kalihydrat. Aetzkali. *Hydras kalicus. Kali hydricum s. causticum.*)

§ 205. Wenn kohlensaures Kali und Kalkhydrat in Gegenwart einer hinreichenden Menge Wassers mit einander in Wechselwirkung gesetzt werden, so findet zwischen beiden eine Reaction statt; es entstehen kohlensaurer Kalk, welcher als unlöslich niederfällt, und Kalihydrat, welches in Auflösung übergeht, nämlich: Bereitung des Aetzkalis.



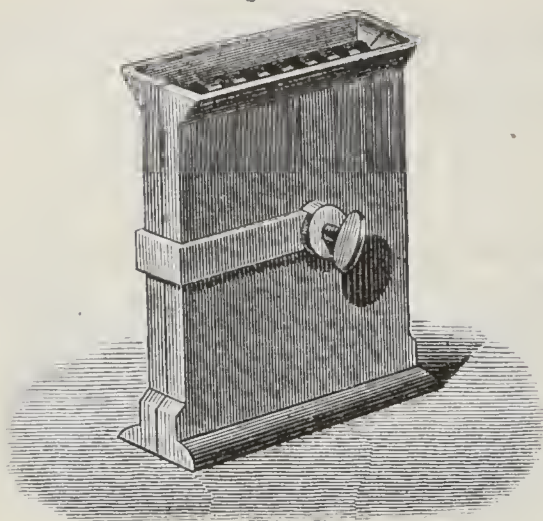
$$\underbrace{KOCO^2}_{\text{Kohlens. Kali.}} + \underbrace{CaOHO}_{\text{Kalkhydrat.}} + Aq. = \underbrace{CaOCO^2}_{\text{Kohlens. Kalk.}} + \underbrace{KOHO}_{\text{Kalihydrat.}} + Aq.$$

Man führt diese Operation am besten folgendermaassen aus: man erhitzt in einem mehr tiefen als weiten blanken eisernen Kessel eine Auflösung von 4 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali in der 15fachen Wassermenge (bei Anwendung einer geringern Menge Wassers geht die Zersetzung nur unvollständig vor sich) bis zum Sieden und trägt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel 3 Th. frisch gebrannten Kalk, welchen man vorher durch allmäliges Uebergiessen mit der dreifachen Menge Wasser sich in einen zarten Brei hat verwandeln lassen, allmälig ein, so dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Man schöpft hierauf das noch heisse Gemisch in einen vorher stark erwärmten irdenen Ballon oder, bei kleineren Quantitäten, in einen Glaskolben von angemessener Grösse, verschliesst das Gefäss mit nasser Blase und lässt absetzen. Nach Verlauf von 12 und mehreren Stunden lässt man mittelst eines Glashebers (vgl. S. 109) die klare Flüssigkeit in den wohl gereinigten Kessel ablaufen und kocht bei raschem Feuer ein, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein spec. Gew. = 1,34 zeigt, oder, was dasselbe ist, bis 4 Gewth. davon ein Glas füllen, das 3 Gewth. destillirtes Wasser fasst. Man giesst nun die Lauge noch heiss in eine vorher etwas erwärmte Porcellanmensur oder einen eisernen Topf von passender Grösse, bedeckt das Gefäss mit einer erwärmten Glasplatte und lässt so weit erkalten, bis die Flüssigkeit ohne Gefahr in eine oder mehrere erwärmte Flaschen abgegossen werden kann, welche gut verschlossen durch einige Tage an einem kühlen Orte hingestellt werden, damit die in der Lauge noch enthaltenen fremden Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) möglichst vollständig herauskrystallisiren. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man die abgeklärte Flüssigkeit, welche in diesem Zustande der Concentration sehr nahe ⅓ ihres Gewichts Kalihydrat in Auflösung enthält und **Aetzkaliflüssigkeit, Aetzkalilauge**, *Liquor Kali hydrici s. caustici, Kali hydricum solutum* genannt wird, mittelst eines Glashebers in das dazu bestimmmte Gefäss abfliessen und verschliesst dieses mit einem eingeriebenen Glasstöpsel, welchen man vor dem Einsetzen mit Paraffin überzieht. Aetzkaliflüssigkeit.

Auf den in dem Ballon zurückgebliebenen kohlensauren Kalk wird Wasser gegossen, das Ganze gut umgeschüttelt und wieder absetzen gelassen. Diese verdünnte Lauge kann entweder bis zur nächsten Bereitung aufbewahrt und als Lösungswasser benutzt werden, oder man verbraucht sie zu irgend einem andern schicklichen Zwecke.

Behufs der Gewinnung trockenen Aetzkalis wird eine beliebige Menge von der vorerwähnten Lauge in einem silbernen Kessel bei raschem Feuer eingekocht, bis etwas davon beim Auftröpfeln auf kaltes Porcellan erstarrt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Kessel vom Feuer, setzt ihn auf einen Strohkranz und rührt mit einem silbernen Spatel so lange, bis der Inhalt zu einem groben Pulver erstarrt ist, welches man sogleich in das bereitstehende Aufnahmegefäss füllt und letzteres mit einem mit Paraffin getränkten Korke verschliesst. Das Präparat führt in dieser Form den Namen *Kali hydricum s. causticum siccum* und enthält noch gegen 23 % Krystallwasser. Die Krystalle, welche sich aus einer sehr concentrirten Lösung bei starker Abkühlung ausscheiden, enthalten 4 Aeq. (39½ %) Krystallwasser, wovon im *vacuum* die Hälfte entweicht (Schöne). *Kali causticum siccum.*

*Kali causticum fusum.*


Fig. 112.

Wird das Einkochen weiter fortgesetzt, bis weisse ätzende Dämpfe aus der ölähnlichen feuerigflüssigen Masse aufzusteigen beginnen, so ist alles Krystallwasser entwichen und die Dämpfe sind nur reines Kalihydrat. Die flüssige Masse wird nun mit Hülfe einer mit einem Ausguss versehenen silbernen Kelle ausgeschöpft und in eine etwas erwärmte Form (Fig. 112) von polirtem Eisen, ähnlich den Höllensteinformen, allmälig ausgegossen. Die erstarrten Stäbe werden sogleich in das bereit stehende erwärmte Gefäss gebracht und dieses in der erwähnten Weise luftdicht verschlossen. Das also geformte Präparat führt den Namen *Kali hydricum s. causticum fusum s. in baculis*, früher *Lapis causticus Chirurgorum*. Es enthält 16 % Hydratwasser, welches durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann.

Eigenschaften des Aetzkalis.

§ 206. Das eingetrocknete Aetzkali ist ein weisses, krümeliges, höchst hygroskopisches Pulver; das geschmolzene bildet spröde weisse Stängelchen von der Dicke eines starken Federkiels. Erhitzt schmilzt das erstere zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dieses allmälig, kommt endlich in höherer Temperatur in feuerigen Fluss und stösst bei Rothglühhitze weisse ätzende Dämpfe aus. An der Luft ziehen beide leicht Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfliessen endlich. Das Aetzkali ist in Wasser unter starker Erwärmung (besonders das geschmolzene) reichlich löslich, ebenso in Weingeist, wenig in Aether. Die weingeistige Lösung ist unter dem Namen *Tinctura kalina**) officinell; sie nimmt mit der Zeit eine braunrothe Farbe an in Folge einer allmäligen zersetzenden Einwirkung des alkalischen Oxyds auf den Weingeist unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, wodurch neben Essig- und Ameisensäure auch Aldehydharz gebildet wird, welches eben die Färbung bewirkt. Im reinsten Zustande besteht das Kalihydrat aus 84 Kaliumoxyd und 16 Wasser. Die officinellen Präparate enthalten aber stets grössere oder geringere Mengen fremder Substanzen, nämlich Chlorkalium, phosphorsaures, kohlensaures und kieselsaures Kali, Thonerde, Eisen- und Manganoxyd, welche aus den zur Darstellung verwandten Materialien herrühren und für deren arzneiliche Anwendung, wenn sie nicht in allzugrosser Menge sich vorfinden, ohne Nachtheil sind. Diese Präparate sind daher auch nicht ohne Trübung mit Weingeist mischbar oder in Weingeist löslich. Je geringer aber dabei der Niederschlag oder der Rückstand, desto reiner sind dieselben. Da schwefelsaures Kali und ebenso Kalk in concentrirter Kalilösung unlöslich sind, so kann eine klare concentrirte Aetzlauge und ebenso ein mittelst solcher gewonnenes Aetzkali diese Stoffe nicht enthalten.

Officinelles Aetzkali ist nicht chemisch rein.

---

*Tinctura Antimonii acris.*

*) Diese Tinctur führte ehemals den Namen *Tinctura Antimonii acris*. Behufs ihrer Bereitung wurde eine Mischung aus 4 Th. Antimonmetall und 8 Th. Salpeter verpufft, dann noch eine Stunde lang im Glühen erhalten, der Rückstand nach dem Erkalten fein gepulvert und mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeiste digerirt. Die erhaltene Tinctur enthielt veränderliche Mengen Aetzkalis, Spuren von salpeterigsaurem und antimonsaurem Kali; nach längerer Aufbewahrung verschwinden auch diese letzteren Salze, und es findet sich in der klaren Flüssigkeit nichts von Spiessglanz mehr vor.

Gereinigtes Aetzkali (*Potasse à l'alcool*).

Die Löslichkeit des Aetzkalis in Weingeist verbunden mit der Unlöslichkeit oder doch sehr geringen Löslichkeit der oben genannten möglichen Verunreinigung desselben in diesem Lösungsmittel kann übrigens mit Vortheil zur Gewinnung eines reinern Präparats benutzt werden. Zu diesem Behufe wägt man in einer passenden Flasche 3—4 Th. reinen höchst rectificirten Weingeist ab, schüttet 1 Th. von dem zur Trockene verdampften pulverigen Aetzkali hinzu, verstopft die Flasche mit einem passenden Stöpsel, befördert durch Umschütteln die Lösung und lässt dann die Mischung ruhig stehen, bis dieselbe sich in zwei Schichten gesondert hat. Die obere Schicht ist eine Lösung von Kalihydrat in Weingeist, mit einem geringen Rückhalt von Chlorkalium und kieselsaurem Kali, die untere ist eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali, kieselsaurem Kali, Chlorkalium u. s. w. mit mehr oder weniger krystallinischem Bodensatze. Mittelst eines Hebers wird die obere Schicht, nachdem dieselbe sich vollkommen geklärt, in einen Destillirkolben abgelassen, doppelt soviel reines Wasser, als Aetzkali angewandt wurde, hinzugemischt, der Weingeist abdestillirt und die Verdampfung endlich in einer Silberschaale vollendet, wobei man zuletzt durch stärkeres Erhitzen die Masse zum feurigflüssigen Flusse bringt und endlich nach einiger Abkühlung und vorsichtigem Hinwegschieben der aufschwimmenden kohligen Haut (Kohle und kohlensaures Kali, vom Aldehydharz und der bei dessen Verkohlung entstandenen Kohlensäure abstammend) in die obige Form oder auf eine blanke eiserne Platte aussgiesst.

Chemisch-reines Aetzkali.

Chemisch-reines Aetzkali (abgesehen von nicht zu vermeidenden Spuren kohlensauren Kalis) kann nur unter Anwendung von chemisch-reinem kohlensaurem Kali und von reinem Aetzkalk (gebrannter Marmor oder Kalkspath), oder ($\alpha$) unter Anwendung von reinem schwefelsaurem Kali und krystallisirtem Aetzbaryt (Schubert, Journ. f. prakt. Chemie B. 26. S. 117) oder endlich ($\beta$) unter Anwendung von reinem salpetersaurem Kali und reinem Kupferblech (Woehler in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 87. S. 373) gewonnen werden.

$\alpha$. Man übergiesst in einem Kolben von passender Grösse 8 Th. krystallirten Aetzbaryt (vgl. § 250) mit der 5fachen Menge reinen Wassers, erhitzt unter zuweiligem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung, giebt hierauf 4½ Th. fein gepulvertes reines schwefelsaures Kali hinzu, schüttelt bis zur Abkühlung, verschliesst dann den Kolben mit einem vorher abgepassten paraffin-getränktem Korke und stellt denselben in geneigter Stellung auf einen Strohkranz. Nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit in eine Silberschaale klar abgegossen und darin bei starkem Feuer verdunsten gelassen, bis ein mittelst des Silberspatels herausgenommener Tropfen auf eine kalte Fläche fallen gelassen alsbald erstarrt. Man nimmt nun die Schaale vom Feuer, taucht dieselbe behutsam etwas in kaltes Wasser, bis der gesammte Inhalt zu einem Kuchen erstarrt ist. Dieser, welcher sich nun leicht herausnehmen lässt, wird in einem etwas erwärmten Mörser in grobe Stücke zerstossen und diese in ein passendes Gefäss gegeben, welches man mit einem paraffin-getränktem Kork gut verschliesst. Beim Uebergiessen mit der doppelten Menge reinen Wassers oder Weingeistes, behufs analytischer Verwendung, bleibt die geringe Spur unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Kalis (in Folge angewendeten geringen Uebermaasses) ungelöst zurück. — Der in dem grössern Kolben verbliebene schwefelsaure Baryt kann durch Aufgeben von Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen nochmals ausgezogen und die also gewonnene verdünnte Aetzkalilösung (wo der sehr geringe Gehalt an schwefelsaurem Kali ohne Belang) als solche verbraucht oder auch zu einer zweiten Operation verwandt werden.

$\beta$. Man füllt einen zu solchem Zwecke angefertigten kupfernen Tiegel schichtweise bis zu ⅔ mit gepulvertem reinem salpetersaurem Kali und 3 mal soviel reinem Kupfer in Form von mittelst der Scheere in kleine Stückchen zerschnittenen dünnen Kupferblechs und setzt den Tiegel bedeckt etwa ½ Stunde einer mässigen Rothglühhitze aus. Man giesst dann in einen eisernen Mörser, lässt erkalten, zerkleinert die erstarrte Masse etwas und trägt dieselbe allmälig (denn es findet dabei starke Erhitzung statt) in einen Kolben ein, worin reines Wasser enthalten ist. Nachdem alles eingetragen wird, nach erfolgter Lösung, der Kolben luftdicht in der angeführten Weise verschlossen, auf einen Strohkranz in schräger Lage gestellt, absetzen gelassen, nach längerer Zeit die klare Kalilösung von dem

abgelagerten Gemenge aus Kupferoxydul und Kupferoxyd in die Silberschaale sorgfältig abgegossen und damit weiter wie oben angegeben verfahren. Das Präparat fällt übrigens leicht kupferhaltig aus. — Der Kupferabsatz kann nach sorgfältigem Aussüssen zunächst in salpetersaures Salz und dann in Kupferoxyd übergeführt und als solches verwerthet werden.

---

Chemisches Verhalten des Kalihydrats.

Das Kalihydrat zerlegt die Ammoniumsalze, die in Wasser löslichen Salze der Erd- und der Schwermetalle, indem es der Säuren sich bemächtigt und die Basen ausscheidet, während einige sich in einem Uebermaasse desselben lösen (Thonerde, Zink-, Zinn- und Bleioxyd); es neutralisirt die Säuren und sauren Salze, ohne damit aufzubrausen; es löst Schwefel auf unter Bildung von Schwefelkalium und unterschwefeligsaurem Salze, Chlor, Iod und Brom unter Bildung von Chlor-, Iod- und Bromkalium und von chlor-, iod- und bromsaurem Kali. Auch Phosphor wird beim Kochen mit einer concentrirten Kalilösung aufgenommen unter Erzeugung von unterphosphorigsaurem und phosphorsaurem Kali und Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase, dem aber auch freies Wasserstoffgas beigemengt ist. Einige Schwermetalle, so Zink und Zinn, zerlegen in Berührung mit einer Kalilösung das Wasser und verwandeln sich in Oxyde, welche von der Lauge gelöst werden; gleichzeitig wird reines Wasserstoffgas entwickelt. Andere Metalle werden dadurch disponirt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wodurch ebenfalls Oxyd entsteht, welches vom Kali als Oxydhydrat spurweis aufgenommen wird (Kupfer). Dagegen wird Eisen, das sich in feuchter Luft so leicht oxydirt, in Berührung mit Kalilauge vor Oxydation geschützt; doch nimmt Kalihydrat, wenn es in sehr concentrirter Lösung in Eisen eingekocht oder geschmolzen wird, Eisenoxyd auf, daher die nothwendige Anwendung von silbernen Gefässen bei Darstellung trockenen Aetzkalis. — Auf organische Substanzen wirkt Kalilösung höchst kräftig ein; sie verändert die Pflanzenfarben, färbt Abkochungen von Vegetabilien dunkler und ertheilt denselben einen widerlichen, laugenhaften Geruch; sie verhindert die Coagulation des Eiweisses und des Blutes, fällt weder Gallerte noch Milch. Viele organische Stoffe, sowohl vegetabilischen als thierischen Ursprungs, welche an und für sich im Wasser unlöslich sind, werden davon gelöst, erleiden aber dabei in den meisten Fällen eine innere Entmischung und werden in anderweitige Verbindungen von entschieden saurem Charakter umgewandelt (z. B. die Mehrzahl der Fettstoffe), wie denn überhaupt die Anforderung nach dem chemischen Gegensatze sich bei keinem Körper so kräftig äussert, als bei dem Kali und den alkalischen Oxyden überhaupt, und es beruhen hierauf die meisten und die wichtigsten Anwendungen des Kalis in vielen Zweigen der Technik und Industrie, ebenso auch dessen zerstörende Einwirkung auf alles Lebende. Bei innerem Genuss ist die schnelle Anwendung von mit Wasser emulsionartig gemischter Oelsäure, oder in deren Ermangelung eines Gemisches aus Oel und Bittersalzlösung das zweckmässigste Gegenmittel.

Erkennung des Kalihydrats.

§ 207. Man erkennt das Aetzkali als solches an folgendem Verhalten:

Wird ein Körnchen davon auf dem Oehre des Platindrahts oberhalb der Spitze der Weingeistflamme gehalten, so ertheilt es dieser eine violette Färbung, nächster Unterschied vom Natron, welches eine gelbe Färbung der Flamme veranlasst, ebenso auch Beweis von dessen Abwesenheit (vgl. § 229). — Es wird von Wasser

leicht zu einer mehr oder weniger klaren Flüssigkeit gelöst, welche die Finger schlüpfrig macht, auch bei grosser Verdünnung Veilchensaft grünt, Curcumapapier bräunt, rothes Lackmuspapier bläut, beim Eintröpfeln in verdünnte Schwefelsäure nur spurweise Gasblasen entwickelt.

Dieselbe Lösung bringt in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen hellbraunen, beim Erwärmen schwarzen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz der Kalilösung nicht verschwindet. — In einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erzeugt Kalilösung einen weissen Niederschlag (Zinkoxydhydrat), welcher bei weiterem Zusatze der alkalischen Lösung verschwindet, beim Zusatze von Schwefelammonium wieder zum Vorschein kommt (Schwefelzink). Diese Eigenthümlichkeiten kommen übrigens auch der Aetznatronlösung zu. Wird aber zu etwas von der nicht allzuverdünnten wässerigen alkalischen Lösung Weinsäure (in der 6—8fachen Menge Wasser aufgelöst) zunächst bis zur Neutralisation und darauf abermals eine gleiche Portion zugefügt — so entsteht bei Kalilösung (nicht aber bei Natronlösung) bald oder nach kurzer Zeit, besonders beim Schütteln, ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsauren Kali (Weinstein).

Prüfung auf Reinheit.

Die hinreichende Reinheit des officinellen Kalihydrats ergiebt sich:

a. wenn beim Uebergiessen mit der doppelten Menge Wasser die Auflösung ohne erheblichen Rückstand erfolgt, und die Lösung beim Zusatze der vierfachen Menge höchstrectificirten Weingeistes einen nur geringen krystallinischen oder flüssigen Niederschlag giebt — gegenfalls enthält das Präparat grössere Mengen fremder Stoffe (kohlensaures, schwefelsaures, kieselsaures und salpetersaures Kali, Chlorkalium), als zulässig;

b. wenn eine klare Lösung in der 10fachen Wassermenge weder vor noch nach dem Ansäuern mit reiner Salzsäure durch Schwefelwasserstoff irgendwie getrübt wird.

---

Verhalten chemisch reinen Aetzkalis gegen Reagentien.

Chemisch reines Aetzkali muss sich in der doppelten Menge reinen Wassers vollkommen klar lösen, auch darf die Lösung beim Eintröpfeln eines Theils in doppelt soviel höchstrectificirten Weingeist keine Trübung erleiden. Behufs weiterer Prüfung wird der übrige Theil der wässerigen Lösung mit reiner Salpetersäure bis zum geringen Vorwalten der Säure versetzt, die Flüssigkeit hierauf in einer Platinschaale verdunsten gelassen und der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen — es darf nichts Ungelöstes (Kieselsäure) zurückbleiben. Die klare oder klar filtrirte Lösung wird nun portionweise mit Salmiakgeist auf Thonerde, mit Höllensteinlösung auf Chlorkalium, mit Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser auf Schwermetalle (Kupfer, Blei, Zink) geprüft — in keinem Falle darf eine Trübung entstehen.

---

Prüfung auf Salpeter

Behufs der speciellen Prüfung auf Salpeter, welcher zuweilen dem schmelzenden Kalihydrat zugesetzt wird, um die färbenden organischen Einmengungen schneller zu zerstören, und auf Iodkalium, welches nach Städler's Angabe in manchen Kalisorten nicht selten vorkommen soll, verfährt man folgendermaassen: Man löst 6 Gramme von dem fraglichen Aetzkali in einer kleinen Porcellanschaale in etwas reinem Wasser auf, fügt verdünnte reine Schwefelsäure allmälig hinzu, bis die Mischung nur noch schwach, aber doch noch deutlich alkalisch reagirt, und lässt dann zur Trockene verdunsten. Den trockenen Rückstand zerreibt man in der Schaale zu feinem Pulver, fügt sodann 12 Gramme höchstrectificirten Weingeist hinzu, giesst das Ganze in ein Filter, lässt die Flüssigkeit in ein Becherglas abfliessen und süsst den salzigen Rückstand im Filter noch mit etwas Weingeist aus. Zur Prüfung auf Salpeter (a) wird der salzige Inhalt des Filters, zur Prüfung auf Iod (b) das weingeistige Filtrat verwandt.

a. Der im Filter zurückgebliebene salzige Rückstand wird durch Uebergiessen des Filters mit heissem Wasser aufgenommen, das in ein Schälchen abgeflossene Filtrat, um den anhängenden Weingeist zu entfernen, abermals

eingetrocknet, darauf zu Pulver zerrieben und dieses mit der mehrfachen Menge einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welcher man etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt, um die alkalische Reaction des Salzrückstandes zu beseitigen, gemischt. Die Mischung wird absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit in ein Kelchglas abgegossen und schliesslich reine concentrirte Schwefelsäure behutsam einfliessen gelassen — bei Anwesenheit von Salpetersäure zeigt sich sofort an der Scheidegränze beider Flüssigkeiten eine farbige Zone.

und Iod.

b. Das weingeistige Filtrat wird verdunsten gelassen, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, in einen Reagircylinder gegossen, dann, unter jedesmaligem Umschütteln, zunächst ein wenig verdünnte Eisenchloridlösung, hierauf Chloroform und endlich etwas Wasser zugefügt. Wenn Jod vorhanden, so ist es durch das Eisenchlorid frei gemacht und darauf vom Chloroform aufgenommen worden, welches nun in Folge dessen mehr oder weniger roth gefärbt erscheint.

## 2. Kohlensaures Kali.

$KOCO^2 = 69{,}2$ oder (wenn $C = 12$ u. $O = 16$) $CO^3,K^2 = 138{,}4$.

(*Kali carbonicum s. Carbonas kalicus.*)

§ 208. Das kohlensaure Kali kommt im Handel und in den Officinen in drei verschiedenen Zuständen vor, nämlich:

### a) Rohes kohlensaures Kali oder Potasche.

(*Kali carbonicum crudum. Cineres clavellati.*)

Potasche.

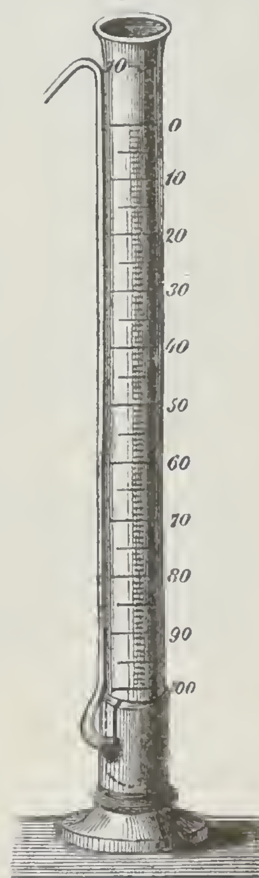
Ueber die Gewinnung der Potasche vergl. S. 476. So wie sie im Handel vorkommt, erscheint die Potasche in Gestalt von trockenen festen Stücken von weisser Farbe, zuweilen durch Mangansäuregehalt etwas bläulich gefärbt. Ein Bruchstückchen davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Weingeistflamme gehalten oder besser in der äussern Spitze der Löthrohrflamme erhitzt, ertheilt dieser eine violette Färbung (vgl. S. 478). In lose verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird die Potasche feucht und zerfliesst endlich zu einer trüben Flüssigkeit. Letzteres geschieht besonders schnell, wenn sie mit der doppelten Menge Wasser übergossen wird. Die trübe Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und braust beim Zusatze einer Säure stark auf. Wird etwas von der trüben Mischung filtrirt, darauf zunächst durch allmäliges Hinzufügen von einer wässerigen Lösung von Weinsäure neutralisirt und hierauf noch eine gleiche Portion Weinsäurelösung hinzugemischt, so entsteht bald oder nach kurzer Weile ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein). Die Potasche besteht zu 70—80 % und wohl auch darüber aus kohlensaurem Kali, das übrige wird von fremden Stoffen (besonders schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Kieselsäure) ausgemacht. Unmittelbar wird die Potasche zu arzneilichen Zwecken nicht angewandt, und in pharmaceutischen Laboratorien nur zur Gewinnung des nachfolgenden Salzes benutzt; in der Technik dagegen vertritt sie meistens das letztere und ist ihre Anwendung sehr gross und mannigfaltig. Bei den allermeisten dieser Anwendungen wird aber ihre Wirksamkeit wesentlich durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bedingt, daher es

auch für die Consumenten besonders wichtig ist, diesen bei dem Ankaufe festzustellen.

Prüfung.

Zu solcher Feststellung kann man eine sorgfältig bereitete wässerige Lösung von reiner unverwitterter krystallisirter Oxalsäure anwenden, welche in 500 Grm. oder in 500 K.-C. genau 30⅓ Grm. von solcher Säure enthält (vgl. S. 318). 15 Grm. oder 15 K.-C. von dieser Lösung erfordern zur Neutralisation genau 1 Grm. reines kohlensaures Kali. Die Prüfung der fraglichen Potasche geschieht nun folgendermaassen: Man giebt von der Waare (grössere und kleinere Stücke nebst Gruss auswählend) nahehin 100 Grm. in einen bis auf etwa 30° C. erwärmten Porcellanmörser, zerreibt darin zu Pulver, wägt von diesem 10 Grm. in einem Becherglase ab, übergiesst mit der doppelten Menge Wasser, bewirkt durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung, filtrirt dieselbe in einen tarirten Setzkolben ab und spült Becherglas und Filter wiederholt mit Wasser ab, bis das Abfliessende auf Curcumapapier nicht mehr alkalisch reagirt. Man schüttelt, bestimmt das Gewicht des gesammten Filtrats, giebt davon die Hälfte in das Becherglas zurück, lässt bis auf etwa 15 Grm. Rückstand oder etwas darüber verdunsten, giebt nun zu diesem noch heissen Rückstande aus einer mit obiger Säurelösung gefüllten und dann tarirten (Fig. 111) oder in Zehntel-K.-C. getheilt (Fig. 113) Bürette unter Umrühren mit dem Glasstabe so lange von dem Reagens hinzu bis blaues Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstab eine dauernde schwache Röthung erfährt und bestimmt hierauf das Gewicht oder das Maass der verbrauchten Säure. Dieses Gewicht oder Maass, in Decigrm. oder Zehntel-K.-C. ausgedrückt, ergiebt durch Division mit 15 die in 50 Decigrm. des rohen kohlensauren Kalis enthaltene Menge reinen Salzes und diese doppelt genommen den Procentgehalt überhaupt. — Angenommen es seien 510 Decigrm. oder 510 Zehntel-K.-C. (51 Grm. oder 51 K.-C.) Säure verbraucht worden, so ergiebt die Rechnung: $\frac{510}{15} = 34$, somit sind in der geprüften Potasche $34 \times 2 = 68$ % reines kohlensaures Kali enthalten.

Fig. 113.




Wenn man durch vorangegangene Versuche die Ueberzeugung gewonnen, dass die fragliche Waare frei ist von in betrügerischer Absicht eingemengtem kohlensaurem Kalke oder gemahlenem Magnesit, so kann das eben beschriebene Verfahren dahin abgekürzt werden, dass man von vornherein, nur 5 Grm. von der Potasche in Untersuchung nehmend, diese mit 10 Grm. Wasser anrührt, das Filtriren und somit auch das Verdunsten umgeht und die Säure unmittelbar in die trübe Mischung einträgt.

---

Prüfung auf Natrongehalt.

Vorstehende Berechnung ist übrigens nur dann richtig, wenn die säureneutralisirende Wirksamkeit der fraglichen Potasche ausschliesslich durch kohlensaures Kali bedingt wird. Sie ist nicht mehr richtig, wenn die Potasche, wie es gegenwärtig sehr häufig der Fall ist, kohlensaures Natron in nicht unerheblicher Menge enthält (so die Rübenpotasche). Die Prüfung nach dieser Richtung hin geschieht zunächst mittelst des Löthrohrs. Kali und die meisten seiner Salze, wenn sie auf dem Oehre des Platindraths in der Spitze der Löthrohrflamme geschmolzen werden, färben, wie bereits erwähnt (S. 478), die äussere Flamme deutlich violett. Ist jedoch einem solchen Salze eine geringe Menge eines Natronsalzes beigemengt, so wird diese Reaction in so weit verändert, dass man zwar in der Nähe der Probe noch recht deutlich eine schwache violette Färbung wahrnehmen kann, weiter entfernt sich aber eine intensiv röthlich-gelbe Färbung, von Natron bedingt, zeigt. Beträgt die Beimischung eines Natronsalzes schon einige Proc., so wird die Reaction auf Kali ganz unterdrückt, indem dann nur eine röthlichgelbe

Färbung wahrgenommen wird. Hat nun solche vorangegangene Prüfung die Anwesenheit von mehr als Spuren von kohlensaurem Natron ergeben, so ist eine nachträgliche quantitative Bestimmung des letztern erforderlich, bevor solche Potasche zur weitern Verarbeitung auf kohlensaures Kali verwendet werden kann, da in vielen Fällen, wo letzteres zu pharmaceutischen Zwecken benutzt werden soll, ein über mehrere Proc. gehender Gehalt desselben an kohlensaurem Natron unzulässig ist. Ein Prüfungsverfahren nach dieser Richtung hin, welches für die Praxis hinreichend genaue Resultate giebt, dessen Ausführung auch mit keiner erheblichen Schwierigkeit verbunden ist, gründet sich auf die bedeutendere Löslichkeit des salpetersauren Natrons in offic. verdünntem Weingeiste (spec. Gew. = 0,892—0,893) im Verhältnisse zu der des salpetersauren Kalis. Man übergiesst zu diesem Behufe 10 Grm. (100 Decigrm.) von der in obiger Weise vorbereiteten Potasche in einem Becherglas mit reinem Wasser, lässt zergehen, filtrirt in ein anderes Becherglas ab, spült Glas und Filter mit Wasser aus und giebt unter Umrühren mit einem Glassstabe offic. conc. Essig bis zur schwachsauren Reaction hinzu. Die Flüssigkeit wird in dem Becherglase selbst bis nahe zur Trockene verdunsten gelassen und der Rückstand mit Weingeist von 0,810 spec. Gew. (*Spiritus alkoholisatus*) aufgenommen, wobei etwa vorhandenes Chlorkalium und Chlornatrium zurückbleiben. Man filtrirt abermals ab, süsst Glas und Filter mit etwas von demselben Weingeiste aus, giebt zu dem in ein Becherglas abgeflossenen Filtrate etwas Wasser, treibt durch Wärme zunächst den Weingeist, dann durch Salpetersäure die Essigsäure (ein wenig mehr offic. reine Salpetersäure als man verdünnte Essigsäure verbraucht) aus, lässt in einem tarirten Schälchen vollständig eintrocknen, bestimmt das Gewicht, zerreibt dann zu feinem Pulver und behandelt dieses zu wiederholten Malen zuerst mit dem 10fachen, darauf mit dem 5fachen Gewichte eines über gepulvertem Kalisalpeter längere Zeit gestandenen verdünnten Weingeistes von oben bemerktem spec. Gew. (0,892—0,893). Man sammelt das Ungelöste in einem tarirten Filter, lässt trocken werden und wägt. Das Zurückgebliebene ist salpetersaures Kali, der Gewichtsverlust ist salpetersaures Natron. Ersteres durch 1,462 getheilt lehrt die entsprechende Menge kohlensaures Kalis, letzteres durch 1,6 getheilt die entsprechende Menge kohlensauren Natrons erkennen.

## b) Gereinigtes kohlensaures Kali.

(*Kali carbonicum depuratum.*)

Einmal gereinigtes kohlensaures Kali.

Man übergiesst in einem Gefässe eine beliebige Menge guter Potasche, worin mittelst des Löthrohrs ein erheblicher Gehalt an Natron nicht wahrgenommen werden kann, mit anderthalbmal soviel Wasser, rührt mit einem eisernen Spatel wohl um, bis Alles zu einem gleichförmigen dünnen Brei zerflossen ist, und lässt dann die Nacht über ruhig stehen. Die klare Flüssigkeit wird mittelst einer heberförmigen, in einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre klar abgelassen, der grösstentheils aus schwefelsaurem Kali bestehende Rückstand aber auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen und gut abfliessen gelassen. Die vereinigten, durch längeres Stehen geklärten Flüssigkeiten werden durch weisses Fliesspapier filtrirt. Das Filtrat wird in einem blanken eisernen Kessel bis zur Trockene verdampft, wobei zuletzt mit einem eisernen Spatel fortdauernd umgerührt werden muss. Das trockene Salz wird noch warm in die dafür bestimmten etwas erwärmten Gefässe gefüllt und mit dem Namen einmal gereinigte Potasche (*Kali carbonicum semel depuratum*) bezeichnet. Es ist zu gewissen pharmaceutischen Zwecken, so zur Bereitung der zu Bädern bestimmten Schwefelleber, hinreichend rein.

Zweimal gereinigtes kohlensaures Kali.

Um ein noch reineres Präparat zu gewinnen, übergiesst man in einem blanken eisernen Gefässe oder in einer Porcellanschaale eine beliebige Menge von diesem einmal gereinigten kohlensauren Kali mit reichlich gleichviel Wasser, rührt bis zur Lösung um, giesst in eine passende Flasche über, lässt durch 24 Stunden und darüber ruhig stehen und filtrirt endlich durch weisses Fliesspapier. Man lässt das Filtrat in einer Porcellanschaale im Sandbade oder in einem blanken eisernen

Kessel über freiem Feuer ohne Aufkochen so weit verdunsten, bis sich eine starke Salzhaut gebildet, und lässt dann das Gefäss möglichst langsam erkalten. Nach Verlauf von 24 Stunden und darüber giesst man die Lauge von den gebildeten Krystallen ($KOCO^2 2HO$) ab, oder nimmt dieselben mit einem eisernen Sieblöffel heraus, giebt sie in einem geräumigen durchlöcherten Porcellantrichter oder grossen gläsernen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mittelst einiger groben Glasbruchstücken lose verschlossen ist, wiederholt mit der Lauge dieselbe Operation noch 1—2 mal, und spült schliesslich die gesammten Krystalle nach Abfluss aller Lauge durch Aufgeben von etwas eiskaltem destillirten Wasser ab. Man bringt dieselbe hierauf in die tarirte Porcellanschaale zurück, löst sie in gleich viel destillirtem Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat in einer umstrickten Porcellanschaale oder einem blanken eisernen Kessel oder einer Silberschaale über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockene verdampfen.

Das also gewonnene Präparat (*Kali carbonicum bis depuratum*) stellt ein blendend weisses grobes Pulver dar, welches vollkommen frei ist von schwefelsaurem Kali, höchstens 1 % Chlorkalium und nur Spuren von Kieselsäure enthält und allen arzneilichen und pharmaceutischen Anforderungen vollkommen genügt. Der Gehalt an Chlorkalium fällt noch viel geringer aus, wenn man die Operation Winterszeit ausführt und die concentrirte Lösung der Krystalle vor dem Filtriren längere Zeit einer starken Frostkälte aussetzt, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums krystallinisch sich abscheidet.

Anm. Die von dem krystallisirten kohlensauren Kali abgegossene und abgeflossene Mutterlauge, welche sehr reich ist an Kieselsäure, kann in einem eisernen Kessel zur Trockene verdampft und das gewonnene trockene Salz unbedenklich zur Bereitung von roher Schwefelleber verwandt werden, welche auf diese Weise noch reiner ausfällt, als die durch unmittelbare Anwendung von roher Potasche gewonnene. Auch die Lauge selbst kann unmittelbar zu gleichem Zwecke benutzt werden (vgl. § 220 b.)

Das durch Glühen von gereinigtem Weinsteine (österreich. Pharmacopöe) oder durch Verpuffen eines Gemisches von 2 Th. gereinigtem Weinstein und 1 Th. gereinigtem Salpeter (preuss. Pharmacopöe Ed. VI.) bereitete sogenannte reine kohlensaure Kali (*Kali carbonicum purum e Tartaro*, ehemals *Sal Tartari*) ist weit kostspieliger als das vorhergehende Präparat, darum aber doch nicht reiner. Dies ist besonders mit dem letzteren der Fall, indem bei der Verpuffung der Stickstoff der Salpetersäure zur Bildung einer nicht unbedeutenden Menge von Cyankalium und cyansaurem Kali Veranlassung giebt, und wird die Lauge in einem eisernen Kessel verdunstet, so ruft das Cyankalium die Entstehung von Cyaneisenkalium hervor, welches sich dann nicht mehr entfernen lässt. Geschieht das Eindampfen in einer Porcellanschaale, so findet solche Bildung allerdings nicht statt, sondern es geht in diesem Falle das Cyankalium in Ammoniak und ameisensaures Kali (nämlich $KC^2N + 4HO = NH^3 + KO,C^2HO^3$), das cyansaure Kali in kohlensaures Kali und kohlensaures Ammon (nämlich $KO,C^2NO + 4HO = KOCO^2 + NH^4O,CO^2$) über, daher auch der starke Geruch nach Ammoniak, welcher dabei wahrgenommen wird. Ausserdem kann auch leicht ein Theil des Salpeters unzersetzt zurückbleiben, wenn nach geschehener Verpuffung das Glühen nicht noch eine Zeitlang unterhalten wird, und selten dürfte auch Chlorkalium ganz fehlen. Kohlensaures Kali aus Weinstein.

### c) Reines kohlensaures Kali.

(*Kali carbonicum purum.*)

Chemisch reines kohlensaures Kali stellt man sich folgendermaassen dar: Eine beliebige Menge zweimal gereinigtes kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von umkrystallisirter käuflicher Oxalsäure neutralisirt. Man lässt die

Chemisch reines kohlensaures Kali.

Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft zur Krystallisation. Das gewonnene neutrale oxalsaure Kali wird in 3 Theilen reinen Wassers gelöst und zu dieser Lösung auf 12 Th. gelösten Salzes 8 Th. in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Oxalsäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-oxalsaure Kali in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird, lässt gut abtropfen, giesst den Trichter von Neuem mit kaltem destillirten Wasser voll, lässt abtropfen und prüft das zuletzt Abtropfende mit verdünnter Höllensteinlösung. Sollte noch eine Trübung stattfinden, welche durch Zusatz von etwas Salpetersäure nicht verschwindet, so wiederholt man das Aussüssen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. Der Rückstand ist durch etwas Kohle graulich gefärbt. Durch Auflösen in destillirtem Wasser, Filtriren und Verdampfen des Filtrats in einer silbernen Schaale erhält man ein blendend weisses Salz.

Auch aus dem gegenwärtig im Handel zu billigem Preise vorkommenden und auch leicht selbst zu bereitenden zweifach-kohlensauren Kali lässt sich leicht ein sehr reines einfach-kohlensaures Kali gewinnen. Zu diesem Behufe verwandelt man das erstere Salz in ein grobes Pulver, bringt dieses in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung man innerhalb lose durch einige grobe Krystalle, ausserhalb durch einen Kork fest verschlossen hat, und übergiesst das Salzpulver mit destillirtem Wasser, so dass dieses ein wenig darüber steht; nach 24 Stunden nimmt man den Kork hinweg und lässt abfliessen. Man giesst noch einmal wenig eiskaltes Wasser auf und lässt abermals abfliessen. Etwas von dem zuletzt Abfliessenden wird mit reiner Salpetersäure (oder Essigsäure, vgl. Biltz a. a. O. S. 170) übersättigt und portionweise mit Chlorbaryum- und Silberlösung geprüft. Bleiben die Proben ungetrübt, so ist das Salz rein. Es wird in die doppelte Menge in einem silbernen Kessel oder einer umstrickten Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzten reinen Wassers portionsweise eingetragen und die also gewonnene Lösung einfach-kohlensauren Kalis bei Siedehitze zur Trockene verdunstet. — Das Verdrängungswasser enthält nebst zweifach-kohlensaurem Kali geringe Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, nicht selten auch von unterschwefeligsaurem Kali und veranlasst im letztern Falle bei der Prüfung mit Höllensteinlösung einen allmälig sich schwärzenden Niederschlag, besonders beim Eintauchen des Probircylinders in heisses Wasser (vgl. S. 491). Man kann es in einem eisernen Kessel über freiem Feuer zur Trockene verdunsten und zur Bereitung von Schwefelleber verwenden.

---

Eigenschaften des kohlensauren Kalis.

§ 209. Das vollkommen reine einfach-kohlensaure Kali besteht in 100 Th. aus 68,2 Kali und 31,8 Kohlensäure, das krystallisirte enthält 2 Aeq. oder 20 % Wasser; das bis zur Trockene verdunstete kann noch 12—16 % Wasser enthalten, ohne feucht zu erscheinen. An der Luft zieht es Feuchtigkeit und etwas Kohlensäure an und zerfliesst endlich (*Oleum Tartari per deliquium*). Es löst sich in gleichviel Wasser, nicht in starkem Weingeist. Die wässerige Lösung ist farblos, schmeckt scharf laugenhaft, braust mit Säure stark auf, bräunt Curcumapapier und färbt Veilchensaft grün, trübt Silberlösung weiss (Unterschied vom Aetzkali). Eine Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser von 1,334 spec. Gew. ist unter dem Namen *Liquor Kali carbonici*, *Kali carbonicum solutum* officinell und enthält sehr nahe $^1/_3$ wasserleeres Salz. Die concentrirte Lösung enthält 51 % Salz, besitzt bei 15° C. ein spec. Gew. = 1,557 und siedet bei 113°. Die siedend gesättigte Lösung enthält 68 % Salz und ihre Temperatur ist 135° (Legrand).

---

Man erkennt das kohlensaure Kali als solches am äussern Ansehen, an der violetten Färbung der Flamme, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Weingeistflamme gehalten oder diese letztere mittelst des Löthrohrs darauf gerichtet wird, ferner an der leichten Löslichkeit in wenig mehr als gleich viel Wasser, dem Verhalten dieser Lösung gegen Reagenspapiere und Silberoxydlösung und dem starken Aufbrausen und gleichzeitig entstehendem krystallinischen Niederschlage beim Zusatze von aufgelöster Weinsäure in Uebermaass. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser, Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Erkennung und Prüfung des kohlensauren Kalis.

Mit reichlich gleich viel Wasser muss es eine klare Lösung geben — Abwesenheit von zweifach-kohlensaurem Salze; die wässerige Lösung darf bei allmäligem Zusatze von concentrirtem Essig bis zur sauren Reaction keine Trübung erleiden — gegenfalls ist der Gehalt an Kieselsäure nicht ganz unbedeutend; die essigsaure Flüssigkeit, welche entweder klar geblieben oder klar filtrirt worden, darf beim Vermischen mit dem doppelten Volum und mehr Schwefelwasserstoffwasser weder Trübung noch Fällung erleiden.



Chemisch reines kohlensaures Kali giebt mit destillirtem Wasser eine vollkommen klare Lösung, welche nach Uebersättigung mit reiner Essigsäure durch Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Baryt nicht getrübt wird. Die speciellen Prüfungen auf Kieselsäure, Salpetersäure und auf Iod können in ähnlicher Weise, wie beim Kalihydrat angegeben, ausgeführt werden.

## 3. Zweifach-kohlensaures Kali.

$KOHO2CO^2$ oder $CO^3,KH = 100,2$.

(*Kali carbonicum acidulum s. bicarbonicum, Bicarbonas kalicus.*)

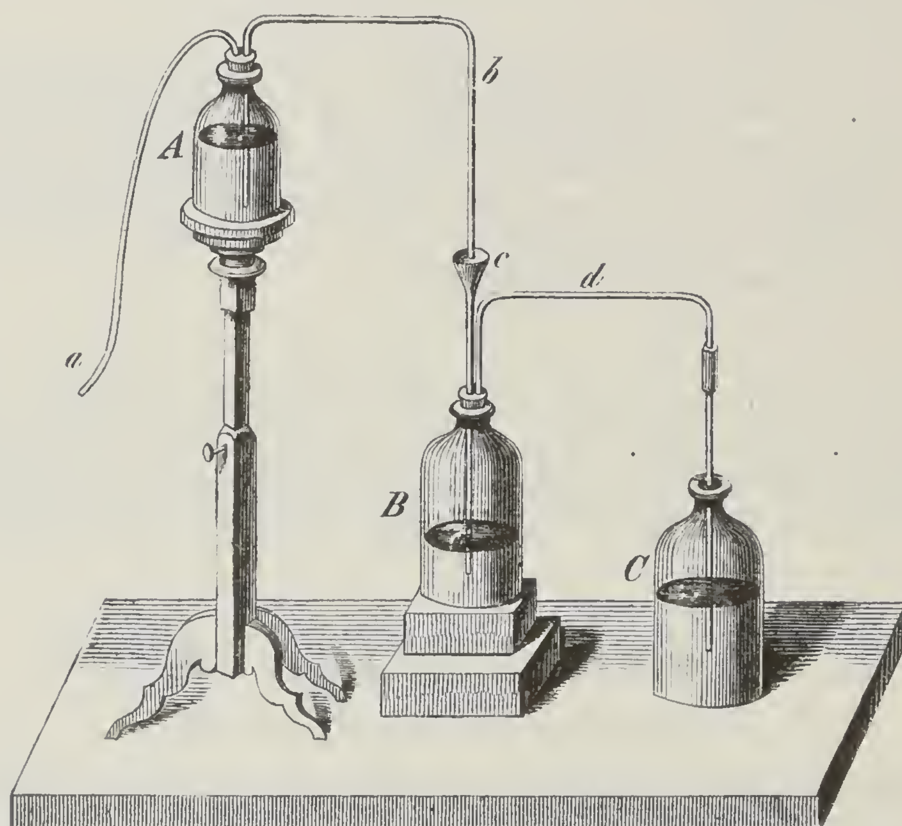
§ 210. a) Man leitet das bei der Darstellung von essigsaurem Kali sich entwickelnde Kohlensäuregas unter Anwendung einer zweckmässigen Vorrichtung (die S. 490 beigegebene Figur 114 stellt die Zusammenstellung einer solchen Vorrichtung dar. Die Flasche *A* enthält eine Auflösung von kohlensaurem Kali in 2 Th. Wasser, *B* enthält concentrirten Essig, *C* endlich das zu neutralisirende kohlensaure Kali. Nachdem der Apparat zusammengesetzt, bewirkt man durch Blasen in *a* das Ueberfliessen der alkalischen Flüssigkeit; *b* ist bei *c* in eine feine Spitze ausgezogen, damit das Herabfliessen der alkalischen Flüssigkeit nur in einem feinen Strahle stattfinde, auch muss, wie sich von selbst versteht, der äussere verticale Schenkel der Röhre *b* entwas länger sein, als der innere, endlich besteht die Röhre *d* aus zwei Stücken, um derselben eine hinreichende Beweglichkeit zu verleihen und sie dadurch beim Umschütteln von *C* vor dem Zerbrechen zu schützen) in eine Auflösung von zweimal gereinigtem kohlensauren Kali in der fünffachen Menge Wassers. Das diese letztere Lösung enthaltende Gefäss wird in ein anderes, Wasser von 30—35° Temperatur enthaltendes Gefäss gestellt. Es hat dies zum Zwecke, durch Erwärmung die Absorption des Kohlensäuregases zu begünstigen und die Bildung von Krystallen, wodurch das Gasableitungsrohr sich leicht verstopfen könnte, zu verhindern. Sobald die Kohlensäureentwickelung vollendet (auf 2 Th. mit Essigsäure zu neutralisirenden Kalis nimmt man in Berücksichtigung, dass ein Theil Kohlensäure unabsorbirt entweicht, nur 1 Th. in 5 Th. Wasser gelöstes kohlensaures Kali), wird der Apparat auseinandergenommen, die alkalische Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, dann in einer Porcellanschaale im Wasserbade bis auf etwa die Hälfte verdunstet und endlich an einen kalten Ort, daher am besten zur Winterszeit, zum Krystallisiren hingestellt. Mit der von den gebildeten Krystallen abgegossenen Mutterlauge kann die Operation des Verdunstens und Erkaltenlassens noch einmal wiederholt werden. Die gesammten Krystalle lässt man in einem Verdrängungstrichter gut abfliessen, spült

Zweifach kohlensaures Kali.

Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.

sie mit etwas eiskaltem destillirten Wasser ab und lässt sie endlich über weissem Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die mit dem Aussüsswasser vereinigte letzte Mutterlauge liefert, in einer porcellanenen oder silbernen Schaale bis zur staubigen Trockne verdunstet, den Rest des Salzes als einfach-kohlensaures Kali zurück.

Fig. 114




Anderweitige Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali.

b) Man löst 1 Th. zweimal-gereinigtes kohlensaures Kali in 2 Th. Wasser, filtrirt, wenn nöthig, die Auflösung, giesst dieselbe in einen Kolben von passender Grösse, schüttet $\frac{1}{2}$ Th. officinelles kohlensaures Ammon in haselnussgrossen Stücken hinzu, setzt den Kolben in ein Wasserbad, verbindet diesen mit einem Mitscherlich'schen Kühler (Fig. 46), dessen Ausflussrohr in einem eine angemessene Menge concentrirten Essigs enthaltenden, Recipienten ausmündet, erhitzt das Wasserbad bis nahe zum Sieden und fährt damit fort, bis alles kohlensaure Ammon gelöst ist, worauf man Alles erkalten lässt. Nach 24 Stunden wird ein grosser Theil des Kalisalzes in dem Kolben in Krystallen angeschossen sein. Man giesst die Flüssigkeit ab, sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, spült sie mit wenigem kalten destillirten Wasser ab und lässt sie über Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte trocken werden. Die abgegossene Lauge wird mit einer neuen Portion Ammon in den Kolben zurückgegeben und von Neuem wie im Vorhergehenden verfahren. Zuletzt wird die alkalische Lauge für sich allein in den Kolben zurückgegeben, von Neuem eine Zeitlang erhitzt, noch heiss in eine Porcellanschaale ausgegossen und durch mehrere Tage an einen kalten Ort hingestellt. Man erhält hierbei eine dritte Portion Bicarbonat, womit wie im Vorhergehenden verfahren wird. Die letzte alkalische Mutterlauge wird mit dem Aussüsswasser vereinigt in einer Porcellanschaale bis zur staubigen Trockne verdampft; der Rückstand ist einfach kohlensaures Kali. Der Inhalt der Vorlage wird, falls die Säure noch vorwaltet, mit Aetzammoniak neutralisirt und zu essigsaurer Ammonflüssigkeit verwandt.

Das zweifach-kohlensaure Kali bildet wasserhelle, farb- und geruchlose, geschoben vierseitige Tafeln oder Säulen, dem zwei- und eingliede-

rigen Systeme angehörend, welche in 100 Th. 47 Th. Kali, 44 Th. Kohlensäure und 9 Th. Wasser enthalten, an der Luft keine Veränderung erleiden und sich in 4—5 Th. kalten Wassers (eine bei 10—11° C. gesättigte Lösung enthält nach Anthon 20,7 % Salz und zeigt ein specif. Gew. = 1,1536), nicht in Weingeist lösen. Die Auflösung reagirt fast neutral, schmeckt nur sehr wenig alkalisch, fällt nicht die Bittererdesalze, sonst aber alle vom einfach-kohlensauren Kali zerlegbaren Salze mit anorganischer Base, und lässt in der Siedehitze Kohlensäure entweichen. Eigenschaften.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Kali an der äusseren Form und dem unter starker Entwickelung von Kohlensäuregas entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Eintragen der conc. Lösung in eine Auflösung von Weinsäure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Wasser und dem weiteren Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, Bittersalz-, Silber- und Barytsalzlösung. Erkennung und Prüfung.

Mit 5 Th. Wasser gelinde erwärmt, muss es eine vollkommen klare und geruchlose Flüssigkeit geben, welche Bittersalzlösung ungetrübt lässt. Die mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser gemischte Lösung darf keine Trübung erleiden. Die wässerige Lösung, mit Essigsäure übersättigt, muss beim Zusatz von aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt klar bleiben. Eine allmälig sich schwärzende Trübung durch das erstere Reagens würde auf unterschwefeligsaures Kali hinweisen.

## 4. Schwefelsaures Kali.

$KOSO^3$ = 87,2 oder (wenn O = 16 u. S = 32) $SO^4K^2$ = 174,4.

(*Kali sulfuricum. Sulfas kalicus. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus.*)

§ 211. Das schwefelsaure Kali kommt in manchen Mineralwässern und im Meerwasser natürlich vor, ist auch in allen Pflanzenaschen in geringer Menge, daher auch in der rohen Potasche enthalten, und wird in chemischen Fabriken bei mehreren Arbeiten als Nebenproduct gewonnen, so besonders bei Bereitung von Salpetersäure aus Kalisalpeter mittelst Schwefelsäure. Letzteres schwefelsaure Kali wird im Grossen durch Auflösen und Krystallisiren gereinigt und kommt sehr rein und zu weit billigerem Preise in den Handel, als es durch Darstellung oder Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien beschafft werden könnte. Schwefelsaures Kali.

Das reine schwefelsaure Kali bildet krystallwasserleere, weisse, 4- bis 6seitige, prismatische, 6 flächig zugespitzte Krystalle, dem 2gliederigen Systeme angehörend, nicht selten Zwillinge solcher Krystalle oder auch zusammenhängende Krystallkrusten, welche ein blendend weisses, nicht zusammenbackendes Pulver geben. Es enthält in 100 Th. 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure, ist geruchlos, schmeckt salzigbitter, ist luftbeständig, löst sich in 12 Th. Wasser von + 12° C. und in nahe 4 Th. siedendem Wasser (eine reichlichere Löslichkeit, in 2 bis 3 Th., deutet auf beigemengtes schwefelsaures Natron, womit schwefelsaures Kali zu einem Doppelsalze sich verbindet); eine bei + 15° C. gesättigte Lösung enthält nahehin 10 % Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,08305 (Kremers). In höchstrectificirtem Weingeiste ist das Salz ganz unlöslich. Die wässerige Lösung ist farblos, vollkommen neutral, wird durch Blei- und Barytsalze sogleich, durch Weinsäurelösung, ebenso durch eine kalte gesättigte Lö-

sung von saurem weisaurem Natron allmälig gefällt. — Mit Kohle geglüht wird das schwefelsaure Kali zersetzt und liefert ein Gemenge aus höherem Schwefelkalium und Kaliumoxyd.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das schwefelsaure Kali an der äusseren Form und, wie im Pulver, an den Niederschlägen, welche Auflösung von Baryumsalzen und von saurem weinsauren Natron in dessen wässeriger Lösung veranlassen. Die Reinheit desselben ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, aus der violetten Färbung des Flammensaumes, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindrahtes mittelst des Löthrothes erhitzt wird (eine gelbe Färbung würde auf Natrongehalt hinweisen), ferner aus der vollständigen Löslichkeit in 12 Th. heissen Wassers, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausscheidet, und durch die Indifferenz dieser Auflösung gegen Reagenspapiere, Kaliumeisencyanür, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnte Silberlösung.

Saures schwefelsaures Kali = $KOHO2SO^3$ oder (wenn O = 16 u. S = 32) $SO^4,KH$ = 174,2 wird als Nebenproduct bei Bereitung conc. Salpetersäure (vgl. S. 374) erhalten, behufs der Verwendung als Reagens auf trockenem Wege aber eigens bereitet durch Erhitzen eines Gemisches aus 9 Gew.-Th. gepulverten reinen neutralen Salzes und 5 Gew.-Th. reiner conc. Schwefelsäure in einem Platin- oder Porcellantiegel, bis die Masse ruhig fliesst, welche dann behutsam in eine mit kaltem Wasser umgebene Platinschaale ausgegossen wird. Das erkaltete Salz wird in Stücke zerschlagen und in einem Gefässe mit weitem Halse und Glasstöpsel aufbewahrt. — Das Salz ist in Wasser sehr reichlich löslich und scheidet sich aus der heissgesättigten Lösung beim Erkalten krystallinisch aus; durch vieles Wasser wird es zersetzt in sich ausscheidendes minder lösliches neutrales Salz und freie Säure. Das geschmolzene Salz wird als Reagens auf trockenem Wege benutzt, theils zur Identitätsfeststellung der Iod- und Bromalkalimetalle, theils zur Aufschliessung gewisser durch Säuren auf nassem Wege schwierig aufschliessbarer Mineralien.

## 5. Salpetersaures Kali.

$KONO^5$ oder (wenn O = 16) $NO^3,K$ = 101,2.

(*Kali nitricum. Nitras kalicus. Nitrum s. Nitrum prismaticum.*)

Salpetersaures Kali. § 212. Das salpetersaure Kali kommt natürlich vor, besonders in Indien, wird aber auch in sogenannten Salpeterplantagen (vgl. § 176) künstlich erzeugt, auch gegenwärtig aus dem natürlichen Natronsalpeter durch Umsetzung mittelst Chlorkaliums im Grossen gewonnen und kommt als roher, raffinirter und reiner Salpeter in den Handel. Die Raffinirung und Darstellung vollkommen reinen Salpeters wird überhaupt behufs der Anwendung zur Schiesspulverbereitung in Fabriken in grossem Maassstabe ausgeführt, und es ist viel zweckmässiger, für pharmaceutische Bedürfnisse den reinen Salpeter aus dem Handel zu beziehen, als die Reinigung selbst vorzunehmen.

Nöthigenfalls aber löst man, am besten Winterszeit, den Salpeter in gleichviel siedendem destillirten Wasser, filtrirt heiss und lässt die Lösung unter öfterem Umrühren so tief wie möglich erkalten. Nach 24 Stunden sammelt man die kleinen Krystalle in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, lässt abtropfen und übergiesst dann zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen eiskalten reinen Wassers. Wenn keine Flüssigkeit mehr abtropft, bringt man den Inhalt des Trichters in ein Spansieb auf weisses Fliesspapier und lässt trocken werden (vgl. S. 57). — Die Mutterlauge und das damit vereinigte Verdrängungswasser hinterlassen beim Verdunsten bis zur Trockene ein mehr oder weniger unreines Salz, welches zu Verpuffungen, z. B. bei Bereitung von *Antimonium diaphoreticum ablutum*, benutzt werden kann.

Eigenschaften.

Das salpetersaure Kali bildet wasserleere, trockene, farblose, grössere oder kleine prismatische Krystalle, oder ein krystallinisches Pulver. Die grösseren Krystalle stellen der Länge nach gestreifte sechsseitige Säulen dar mit vier schmalen und zwei breiten Flächen und auf den breiten Seitenflächen aufsitzenden Zuschärfungsflächen. Das Pulver ist blendend weiss, bäckt leicht zusammen. Es enthält in 100 Th. 46,55 Kali und 53,45 Salpetersäure, besitzt einen kühlenden scharf bitterlichen Geschmack, ist geruchlos, in 7 $^1/_2$ Theilen eiskaltem, in 3 $^3/_4$ Theilen Wasser von + 15$^0$ C. löslich (eine Lösung in 4 Th. Wasser von gleicher Temperatur zeigt ein spec. Gew. = 1,133—1,134) und in seinem halben Gewichte und darunter siedendem Wasser, in höchstrectificirtem Weingeist ist es wenig, in wasserfreiem gar nicht löslich. Eine bei + 15$^0$ C. gesättigte wässerige Lösung enthält 21,075$^0/_0$ Salz und besitzt ein spec. Gew = 1,1442. Man erhält solche Lösung, indem man 1 Th. von dem gepulverten Salpeter mit 1 $^1/_2$—2 Th. destillirtem Wasser übergiesst, die Mischung unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur stehen lässt, dann filtrirt. Ein höheres spec. Gew. der Flüssigkeit würde bei sonstiger Reinheit auf beigemengten Natronsalpeter hinweisen, welcher sich auch durch die Löthrohrprobe (vgl. S. 478) erkennen lässt. Die Salpeterlösung ist farblos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Entstehung von wenig löslichen Kaliumverbindungen veranlassen, so Auflösungen von saurem weinsauren Natron-, Platinchlorid; veranlasst, in kleinster Menge zu einer conc. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt, bei nachherigem behutsamen Hinzufügen von reiner conc. Schwefelsäure zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone. Mit brennbaren Substanzen, z. B. Kohle und Schwefel, giebt der Salpeter Mischungen, welche bei Berührung mit einem glühenden Körper verpuffen; eine Mischung der Art ist das Schiesspulver (75 Salpeter, 13 Kohle und 12 Schwefel). Für sich allein in einem silbernen oder blanken eisernen Gefässe erhitzt, schmilzt der Salpeter bei nahe 340$^0$ C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche, mittelst einer seitlich durchbohrten Thonpfeife auf ein blankes Matallblech getröpfelt, zu weissen undurchsichtigen glänzenden Plätzchen erstarrt (*Nitrum tabulatum*, *Sal Prunellae*, *Crystallus mineralis*). Längere Zeit im feurig-flüssigen Zustande erhalten, lässt das salpetersaure Kali Sauerstoffgas entweichen und geht allmälig in salpeterigsaures Kali über (vgl. u.), wovon das eben erwähnte Nitrum tabulatum stets Spuren enthält, wie leicht mittelst einer gesättigten Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul, welche zunächst durch etwas verdünnte reine Schwefelsäure schwach angesäuert worden, erkannt werden kann (das Reagens färbt sich beim Zusatze der conc. Lösung des Salzes dunkel). *)

*) Auch Stärkelösung, welche durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuert, dann mit einem Tropfen aufgelösten reinen Iodkaliums versetzt worden, kann zu gleiche Zweckem benutzt werden (das Reagens färbt sich beim Zusatze der Lösung des salpetrigsäurehaltigen Salzes violett).

Erkennung und Prüfung

Man erkennt das salpetersaure Kali als solches am äusseren Ansehen und, wie das Pulver, an dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohlen, dem dabei zurückbleibenden stark alkalisch reagirenden Rückstande (kohlensaures Kali) und der dadurch bewirkten violetten Färbung der Löthrohrflamme. — Die Reinheit geht hervor aus der vollkommenen Weise und dem Ausbleiben jeder Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, aufgelöstem kohlensauren Natron, salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem

Baryt. Doch macht eine geringe Trübung durch beide letzteren Reagentien, welche beim Zusatze von etwas reiner Salpetersäure nicht verschwindet, somit auf einen kleinen Gehalt an Salzsäure und Schwefelsäure hindeutet, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht untauglich.

---

Bereitung von salpeterigsaurem Kali.

Das im Vorhergehenden erwähnte salpeterigsaure Kali, *Kali nitrosum*, = $KONO^3$, welches, wie zuerst von Feldhaus nachgewiesen, sehr zweckmässig zur Darstellung von salpeterigsaurem Aethyloxyd und dessen weingeistiger Lösung (vgl. S. 280) angewandt werden kann, auch in der analytischen Chemie zur Trennung des Kobalts vom Nickel benutzt wird (vgl. § 338), wird nach Feldhaus (Ann. d. Chemie u. Pharm., B. 126 S. 72) am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet: Man erhitzt in einem gusseisernen Topfe oder Grapen 1 Pfd. chlorfreien Salpeter bis zum Schmelzen, fügt in Portionen anfangs von je 60 Grm., später höchstens von 30 Grm., allmälig ein gleiches Gewicht Blei hinzu. Durch Umrühren mit einem eisernen Stabe befördert man die Berührung des Metalls mit dem Salze. Das Blei geht in Bleioxyd und das salpetersaure Kali zum Theil in salpeterigsaures Kali über. Man giesst die feurigflüssige Masse in einen eisernen Mörser aus, nimmt nach dem Erkalten mit wenig Wasser auf, wobei das salpeterigsaure Kali und der unzersetzte Salpeter in Lösung übergehen, das Bleioxyd aber zurückbleibt, filtrirt, leitet in das Filtrat Kohlensäuregas ein, um etwas in die Lösung übergegangenes Bleioxyd auszufällen, filtrirt abermals, engt die Flüssigkeit durch Verdunsten etwas ein und stellt zur Krystallisation des salpetersauren Kalis an einem kalten Orte bei Seite. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird nochmals eingeengt und erkalten gelassen, wodurch noch eine Portion Salpeter abgeschieden wird. Die Mutterlauge enthält nunmehr fast nur salpeterigsaures Kali, welches in Wasser sehr löslich ist, daher schwierig krystallisirt. Man dampft zur Trockne ab, schmilzt das pulverige Salz in gelinder Wärme, giesst aus, zerschlägt dann in Stücke und bewahrt diese in einem wohl zu verschliessenden Gefässe auf. — Das auskrystallisirte salpetersaure Kali wird zu einer zweiten ähnlichen Operation aufbewahrt und benutzt. (Vgl. ausserdem Böttger's polytechn. Notizbl. XXXII, S. 238 u. XXXIII, S. 5; ferner Dingler's polytechn. Journ. B. 225, S. 213).

Das salpeterigsaure Kali wird auch von den chemischen Fabriken in den Handel gebracht und zwar mehrentheils in Form von Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels. In einem Reagircylinder mit höchstens dem doppelten Gewichte Wassers übergossen, muss es rasch und vollständig sich lösen (Abwesenheit einer übermässigen Menge salpetersauren Kalis). Die Lösung reagirt alkalisch; wird etwas davon in eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsaurem Natron getröpfelt, so entsteht beim Umrühren nach kurzer Weile ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein) und wird nun die überstehende Flüssigkeit in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen, so färbt sich die Mischung dunkelbraun. In verdünnte Höllensteinlösung getröpfelt, entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zutröpfeln von offic. reiner Salpetersäure zunimmt und bei weiterem Zusatze wieder verschwindet (Abwesenheit von Chlorkalium) unter Entwickelung von durch den Geruch erkennbarer salpeteriger Säure.

## 6. Chlorsaures Kali.

$KOClO^5$ oder (wenn O = 16) $ClO^3,K = 122,7$.

(*Kali chloricum. Chloras kalicus. Kali oxymuriaticum.*)

Chlorsaures Kali.

§ 213. Das chlorsaure Kali, dessen Entstehungsweise sich S. 137 angegeben findet, wird im Grossen durch Einleiten von Chlorgas in ein warmes Gemenge aus Kalkhydrat, Chlorkalium und Wasser ($6CaOHO + KCl$ + Wasser + $6Cl = 6CaCl + 6HO + KOClO^5$ + Wasser) erzeugt,

durch Krystallisation von dem sehr löslichen Chlorcalcium geschieden und in ziemlich reinem Zustande in den Handel gebracht.

Dessen Reinigung.

In pharmaceutischen Laboratorien beschränkt man sich darauf, dieses käufliche Salz durch Auflösen in der vierfachen Menge siedenden destillirten Wassers, Filtriren der heissen Lösung und Erkaltenlassen zu reinigen, d. h. von dem demselben noch anhängenden Chlorkalium und anderen von den bei der fabrikmässigen Bereitung benutzten Rohmaterialien herrührenden fremden Substanzen zu befreien. Während des Erkaltens krystallisiren $^3/_4$ (Winterszeit noch mehr) des aufgelösten Salzes heraus, die fremden Salze bleiben in der Mutterlauge. Mit noch geringerem Verluste lässt sich die Entfernung der fremden Salze bewerkstelligen, indem man das käufliche Salz nach vorgängiger Verwandlung in Pulver in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit destillirtem Wasser behandelt. Zuerst wird auf 1 Pfd. des Pulvers, worüber eine Scheibe von weissem Fliesspapier mit aufstehendem Rande gelegt ist, 1 Pfd. kaltes Wasser, nach Abfluss desselben abermals ½ Pfd. und endlich nochmals ½ Pfd. aufgegossen. Das zuletzt Abfliessende wird mit Silberlösung geprüft. Sollte, was nicht wahrscheinlich ist, noch eine Opalisirung eintreten, so müsste zum vierten Male etwas kaltes destillirtes Wasser aufgegossen werden. Sobald alle Flüssigkeit vollständig abgeflossen ist, wird das Salzpulver über unglasirte Thonplatten oder vielfaches weisses Fliesspapier ausgebreitet, trocken werden gelassen, von Neuem zerrieben und in solchem Zustande aufbewahrt. Der Verlust beträgt auf diese Weise kaum $^1/_8$.

Die Mutterlauge oder das bei letzterer Reinigungsweise gewonnene Waschwasser enthält zuweilen eine nicht unerhebliche Menge salpetersaures Kali, welches nach vorgängiger Concentration beim Abkühlen in der dieses Salz charakterisirenden Krystallform anschiesst und so leicht erkannt werden kann. Dieser Salpeter war dem chlorsauren Kali betrügerischer Weise beigemengt worden.

Eigenschaften.

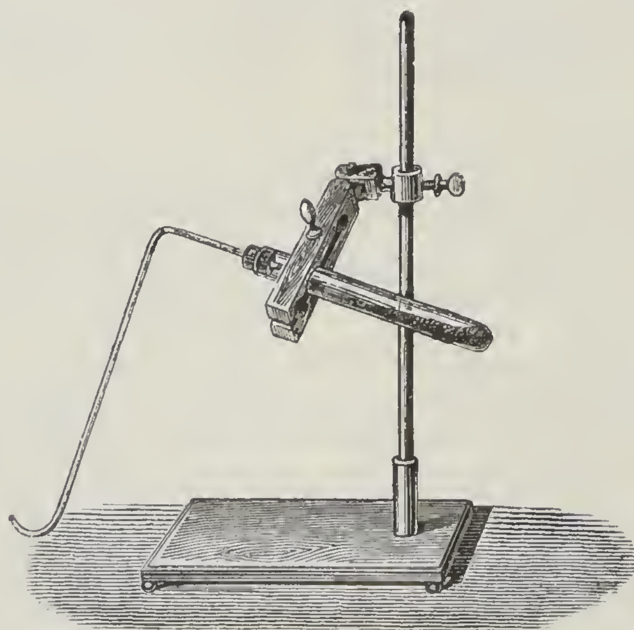
Das chlorsaure Kali ist wasserleer, enthält in 100 Th. 38,5 Kali und 61,5 Chlorsäure. Es bildet luftbeständige, farblose, glänzende, durchsichtige, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, dem 2- und 1gliederigen System angehörend. Es schmeckt kühlend, widrig, ist in 16,7 Th. Wasser von 15°, viel weniger in eiskaltem Wasser, in weniger als seinem doppelten Gewichte siedenden Wassers, bei 16° in 120 Th. Weingeist von 0,83 löslich. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, wird durch kein Reagens getrübt, ausser solchen, welche die Bildung von noch weniger löslichen Kaliumverbindungen veranlassen (Platinchlorid, Weinsäure); mit Salzsäure versetzt, färbt sie sich allmälig gelb und entwickelt Euchlor (ein Gemenge von Chlorgas und Chlorochlorsäure); wird durch allmäligen Zusatz von wässeriger schwefeliger Säure nicht gefärbt (Unterschied von brom- und iodsaurem Kali), giebt beim Erhitzen mit Iod Chlorgas aus unter Bildung von iodsaurem Kali. — Bis zu 334° C. erhitzt, kommt das chlorsaure Kali zum Schmelzen, bei 352° tritt Zersetzung ein und es zerfällt allmälig in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, Chlorkalium und überchlorsaures Kali (nämlich $2KOClO^5 = 4O + KCl + KOClO^7$), welche aus der feurigflüssigen Masse sich absondern und dieselbe allmälig ganz verdicken; bei weiterer gesteigerter Erhitzung wird endlich auch das überchlorsaure Kali zerlegt und es bleibt nur Chlorkalium zurück. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt concentrirte Schwefelsäure, wenn man chlorsaures Kali allmälig in dieselbe einträgt; die Chlorsäure zerfällt in Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure (vgl. S. 138), welche letztere in grünlichgelben Dämpfen entweicht, während die Schwefelsäure und die Ueberchlorsäure in Verbindung mit Kali und Wasser zurückbleiben. Diese Operation muss übrigens mit grosser Vorsicht ausgeführt werden,

denn die Unterchlorsäure zerfällt dabei sehr leicht in Chlor und Sauerstoff, wobei, da diese beiden Körper gasförmig auftreten, eine so heftige Explosion stattfindet, dass das Gefäss zertrümmert und dessen ätzender Inhalt umhergeschleudert wird. — Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Zucker), unterphosphorigsauren Salzen explodirt das chlorsaure Kali heftig, oft schon durch blosses Reiben und Schlagen, daher das Mischen von chlorsaurem Kali mit solchen Substanzen ebenfalls die grösste Vorsicht erfordert, dabei jeder Druck vermieden und das chlorsaure Kali vorher für sich allein zu feinem Pulver zerrieben werden muss. Zur Bereitung von Mischungen aus chlorsaurem Kali und Schwefel darf auch niemals rohe Schwefelblüthe verwandt werden, weil durch die dieser anhängende Schwefelsäure sehr leicht eine Selbstentzündung solcher Mischungen veranlasst werden kann. Am sichersten benutzt man fein gestossenen Stangenschwefel.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das chlorsaure Kali leicht am äussern Ansehen und auf trocknem Wege an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Quantität des scharf getrockneten Salzes in einem trocknen Reagircylinder (Fig. 115) und Prüfen des sich entwickenden Gases mittelst eines glimmenden Spahns; auf nassem Wege an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Chlorwasserstoffsäure — die Mischung färbt sich allmälig, schneller beim Erwärmen, grünlichgelb und entwickelt den durchdringenden Geruch nach Chlor; ferner, rücksichtlich des Kaligehaltes, an der allmäligen Bildung eines weissen krystallinischen Niederschlages nach dem Vermischen derselben gesättigten kalten wässerigen Lösung mit einer Auflösung von saurem weinsauren Natron — es entsteht ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein). — Die Reinheit ergiebt sich:

Fig. 115.



durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

durch das Ausbleiben aller Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd (Abwesenheit jeder Spur von Chlorkalium); doch wird durch eine geringe weisse Trübung, Spuren von Chlorkalium verrathend, die arzneiliche Verwendung keineswegs beeinträchtigt;

durch das Ungetrübtbleiben der wässerigen Lösung beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser;

endlich durch die Indifferenz des nach starkem Glühen in einem Platinlöffel verbleibenden Rückstandes gegen Curcumapapier nach vorgängigem Auflösen in etwas Wasser. Eine alkalische Reaction würde auf beigemengten Salpeter hinweisen, welcher durch das Glühen mehr oder weniger in freies Kali übergeführt worden ist.

## 7. Saures oxalsaures Kali.

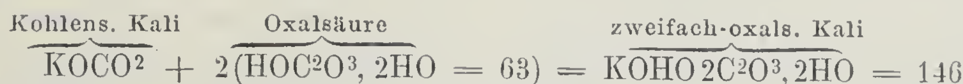
$KOHO2C^2O^3 + 2HO$ oder (wenn $C = 12$ u. $O = 16$) $C^2O^4, KH + H^2O = 146,2$.

(*Kali bioxalicum. Bioxalas kalicus. Oxalium s. Sal Acetosellae.*)

§ 214. Das sogenannte Sauerkleesalz ist zweifach-oxalsaures Kali, welches fertig gebildet im Safte des Sauerklees (*Oxalis Acetosella*), dessen

sauren Geschmack es bedingt, natürlich sich vorfindet, auch wurde es früher im Grossen daraus gewonnen. Gegenwärtig wird jedoch sehr viel Oxalsäure als Nebenproduct bei Fabrikation der englischen Schwefelsäure erhalten und kommt zu sehr niedrigen Preisen in den Handel, so dass es vortheilhaft ist, das Sauerkleesalz künstlich daraus zu erzeugen. Sauerkleesalz.

Zu diesem Behufe löst man kohlensaures Kali in der doppelten Menge heissen Wasser auf, setzt dazu von einer abgewogenen Menge krystallisirter Oxalsäure so lange zu, als noch Aufbrausen stattfindet, oder bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, wägt hierauf, wieviel Oxalsäure man verbraucht hat, und filtrirt die Lösung. Andererseits löst man eine gleiche Menge Oxalsäure, als man verbraucht hat, in der dreifachen Menge siedenden Wassers, filtrirt ebenfalls, giesst nun beide Flüssigkeiten noch heiss zusammen und stellt die Mischung durch 24 Stunden an einen kalten Ort bei Seite. Man sammelt nach Verlauf dieser Zeit das abgeschiedene Salz, wovon man durch Concentration der Mutterlauge und Erkaltenlassen noch eine kleine Menge gewinnt, und lässt es auf Fliesspapier ausgebreitet trocken werden. Die Ausbeute wird etwas mehr als die angewandte Oxalsäure betragen, nämlich




$$\underbrace{KOCO^2}_{\text{Kohlens. Kali}} + 2(\underbrace{HOC^2O^3, 2HO}_{\text{Oxalsäure}} = 63) = \underbrace{KOHO\,2C^2O^3, 2HO}_{\text{zweifach-oxals. Kali}} = 146$$

Der Minderbetrag wird durch die fremden Einmengungen der rohen Oxalsäure, welche nebst etwas Sauerkleesalz in der Mutterlauge zurückbleiben, bedingt. Nimmt man anstatt gleichviel, dreimal so viel Oxalsäure, als man zur Neutralisation des Kalis verbraucht, so gewinnt man vierfach-oxals. Kali ($KO\,3HO\,4C^2O^3 + 4HO = 254{,}2$), welches noch besser als das erste geeignet ist, den Zwecken der Anwendung zu entsprechen.

Das zweifach-oxalsaure Kali bildet luftbeständige, weisse, kurze, undurchsichtige, vierseitige Prismen, welche sich in 20—25 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, viel mehr in kochendem Wasser lösen. Das vierfachsaure Salz bildet durchsichtige, schiefe Octaëder, bedarf von kaltem Wasser mehr denn noch einmal soviel als das erstere zur Lösung. Die Auflösung beider Salze ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, giebt mit Kalk-, Strontian-, Baryt-, Blei-, Silberoxyd und Quecksilberoxydulsalzen weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge, mit Kupfer-Ammoniak einen blassblauen Niederschlag, und schlägt das Gold aus seinen Auflösungen in der Wärme metallisch nieder. — Das Sauerkleesalz wirkt, innerlich genommen, wie die Kleesäure selbst giftig; es wird nicht als Arzneimittel angewandt, häufig aber in der Haushaltung zum Hinwegnehmen von Rost- und Dintenflecken, ebenso in der Färberei als Beizmittel. — Das zweifach-oxalsaure Kali hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden, von denen besonders die chromoxydhaltigen durch ihren Dichroismus ausgezeichnet sind. Dessen Eigenschaften.

Man erkennt das Sauerkleesalz als solches daran, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Verkohlung in kohlensaures Kali verwandelt wird, und anderseits an der weissen Trübung, welche dessen Lösung in Gypswasser verursacht, und welche durch einen Zusatz von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe einen fast rein weissen Rückstand hinterlässt, welcher feuchtes Curcumapapier stark bräunt, auch nach der Lösung in Wasser und Uebersättigung mit reiner Salpetersäure in einer Barytsalzlösung keine Trübung hervorruft. — Ein kohliger Rückstand würde beigemengten Weinstein verrathen, eine weisse Trübung der sauren salpetersauren Lösung durch Barytsaures schwefelsaures Kali zu erkennen geben. — In Betreff der Unterscheidung des zweifach-sauren Salzes vom vierfach-sauren vgl.: Handb. u. s. w. S. 277. Erkennung und Prüfung.

## 8. Saures-weinsaures Kali.


$KOHO, C^8H^4O^{10}$ oder (wenn C = 12 u. O = 16) $C^4H^5O^6, K$.

(*Kali tartaricum acidum s. bitartaricum. Tartras hydrico-kalicus. Tartarus depuratus.*)

§ 215. Im Safte der Trauben, besonders der minder reifen, ist ein saures Pflanzensalz erhalten, bestehend aus Kali, Wasser und Weinsäure, welches daher auch seinen Namen erhalten hat. Dieses Salz krystallisirt während des Lagerns des Weins heraus und bildet auf den Wandungen der Fässer mehr oder weniger dicke steinartige Krusten, den sogenannten

Roher Weinstein.

rohen Weinstein (*Tartarus crudus*), welcher durch eingemengte Hefetheile und Farbstoff, je nach der Farbe des Weines, grauweiss (*Tartarus crudus albus*) oder bräunlichroth (*T. c. ruber*) gefärbt ist, ausserdem aber auch noch nicht unerhebliche Mengen weinsauren Kalks eingemengt enthält. Die Ablagerung des Weinsteins aus dem Weine ist theils Folge der Concentration, welche der Wein während der Lagerung durch Verdunstung erleidet, und der Vermehrung des Weingeistgehaltes, welcher die Auflöslichkeit des Weinsteins vermindert, theils rührt dieselbe daher, dass sich während der Gährung des Traubensaftes das darin enthaltene saure weinsaure Kali höchst wahrscheinlich zum Theil in weinsaures Aethyloxyd-Kali ($KOAeO, C^8H^4O^{10}$) verwandelt, welches sehr leicht löslich, in verdünnter Lösung aber allmälig unter Aufnahme von Wasser in saures weinsaures Kali und Weingeist sich umsetzt.

Dessen Reinigung.

Aus dem rohen Weinstein wird in eigenen Fabriken durch Auflösen desselben in siedendem Wasser, Reinigen der heissen Lösung durch Behandlung mit Eiweiss und Kohle, Coliren und Verdunsten der gereinigte Weinstein (*Tartarus depuratus*) dargestellt, welcher unter dem Namen *Crystalli Tartari* in Form von kleinen weissen, halbdurchsichtigen, vierseitigen, prismatischen, schief abgestumpften, harten, theils einzelnen, theils aneinanderhängenden Krystallen in den Handel kommt. Dieser Weinstein ist aber nicht selten kupferhaltig, sogar bleihaltig, enthält auch gewöhnlich noch so bedeutende Mengen weinsauren Kalks, dass er kaum unmittelbar zur arzneilichen Anwendung genommen werden kann, sondern in den pharmaceutischen Laboratorien einer nochmaligen Reinigung bedarf. Zu diesem Behufe werden 10 Pfd. gepulverte Weinsteinkrystalle mit einem Gemisch aus 10 Pfd. Wasser und 1 Pfd. roher Salzsäure übergossen, das Ganze unter öfterem Umrühren im Dampfbade digerirt, darauf nach dem Erkalten in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen ist, geschüttet, abtropfen gelassen, die Oberfläche des Salzes hierauf mit einer Scheibe weissen Fliesspapiers mit nach aufwärts gerichtetem Rande bedeckt, wiederholt destillirtes Wasser aufgegeben, bis das Abfliessende Silberlösung ungetrübt lässt, und endlich in einem Spahnsiebe auf einem Tuche von gebleichter Leinwand, worunter vielfaches Fliesspapier sich befindet, ausgebreitet, in gelinder Wärme getrocknet.*) Werden von diesem Präparate 5 Grm. oder doppelt soviel mit der zwanzigfachen Menge reinen Wassers übergossen und die Mischung bis zum Sieden erhitzt, so wird es klar gelöst, auch bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz von Salmiakgeist bis zum Vorwalten nach dem Erkalten vollkommen klar (Beweis für die Abwesenheit von mehr als Spuren weinsauren Kalks).

---

*) In früherer Zeit liess man die Lösung in der Wärme verdunsten, wobei der Weinstein in Form von Krusten an der Oberfläche sich absonderte, daher der Name *Cremor Tartari*, Weinsteinrahm.

Um den Kalkgehalt eines gereinigten Weinsteins auf dem kürzesten Wege quantitativ zu ermitteln, reibt man 5 Grm. desselben zum feinsten Pulver, vermischt dieses genau mit gleichviel reinem salpetersauren Kali und trägt die Mischung in einen nahe bis zum Glühen erhitzten kleinen eisernen Tiegel ein. Nach dem Erkalten schüttet man den weissen Rückstand in ein Becherglas und übergiesst ihn mit Wasser — der Kalk bleibt als weisses Pulver (kohlensaurer Kalk) ungelöst zurück, und kann gesammelt und dem Gewichte nach bestimmt werden. Sein Gewicht entspricht sehr nahe dem doppelten an weinsaurem Kalk. Ermittelung des Kalkgehalts des Weinsteins.

Der reine Weinstein liefert durch Stossen und Sieben ein blendend weisses Pulver; als Nebenproduct bei der Bereitung von chlorsaurem Natron und Baryt, oder aus den Mutterlaugen vom neutralen weinsauren Kali und Seignettesalz durch Fällung mittelst Salzsäure oder Weinsäurelösung gewonnen, stellt er ein feines krystallinisches Pulver dar. Es ist geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack, löst sich in 15—18 Th. siedendem, in 230 Th. Wasser von + 10° C., 203 Th. von + 15° C., 162 Th. von + 22° C. (Kissel), nicht in Weingeist. Er enthält in 100 Th. 25,08 Kali, 70,16 Weinsäure und 4,76 Wasser. Dieses Wasser vertritt die Stelle einer Base, und kann nur durch Zuführung einer äquivalenten Menge von einer andern Base abgeschieden werden, wodurch neutrale Doppelsalze entstehen (vgl. S. 321), in denen der Sauerstoff beider Basen sich zum Sauerstoff der gesammten Säure verhält wie 1 : 5. Mit den amphoteren Oxyden, worin auf 2 Aequiv. Radical 3 Aequiv. Sauerstoff enthalten sind, erzeugt der Weinstein eine andere Reihe von Doppelsalzen, in denen das Verhältniss des Sauerstoffs in den Basen und der Säure = 2 : 5 ist, wie z. B. im Brechweinstein (vgl. a. a. O.). Eigenschaften des reinen Weinsteins.

Der trocknen Destillation bei nicht allzu hoher Temperatur unterworfen, liefert der Weinstein neben mehreren gasigen Producten auch ein saures flüssiges Destillat (*Liquor pyrotartaricus s. Spiritus Tartari*), welches ausser den gewöhnlichen Producten der trocknen Destillation stickstofffreier organischer Körper auch eine eigenthümliche krystallisirbare Brenzsäure (Brenzweinsäure) in Auflösung enthält, welche beim Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade sich krystallinisch ausscheidet. In den Destillationsproducten des rohen Weinsteins soll jedoch nichts von dieser Säure enthalten sein, dagegen kommt Ammoniak darin vor, in Folge eines Gehaltes des rohen Weinsteins an stickstoffhaltiger Materie. — Der Rückstand in dem Destillationsgefässe (ehemals schwarzer Fluss genannt, wegen seiner Anwendung als die Schmelzung beförderndes und gleichzeitig reducirendes Mittel) besteht im Wesentlichen aus Kohle und kohlensaurem Kali, welches daraus durch Wasser ausgezogen werden kann und so gewonnen das *Sal Tartari* der älteren Chemiker ist. *Spiritus Tartari.*

---

Man erkennt das saure weinsaure Kali als solches am äusseren Ansehen, der geringen Löslichkeit in Wasser, der sauren Reaction und dem sich beim Erhitzen auf Platinblech daraus entwickelnden eigenthümlichen Geruch nach verbrennender Weinsäure, wobei es verkohlt und einen alkalisch reagirenden Rückstand zurücklässt, welcher die Löthrohrflamme violett färbt. — Behufs Ermittelung der guten Beschaffenheit verfährt man wie nachstehend: Erkennung und Prüfung.

a. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 15 Grm. von dem fein zerriebenen Salze mit der 15fachen Menge reinen Wassers, erhitzt bis zum Kochen, lässt erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und prüft das Filtrat in einzelnen Portionen mit

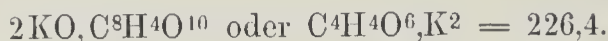
Chlorbaryumlösung, wovon man einige Tropfen zu der vorher mit wenig Salpetersäure versetzten Flüssigkeit zugiebt — es darf keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung eintreten (Abwesenheit von mehr als Spuren von Schwefelsäuresalzen);

Höllensteinlösung: man verfährt wie im Vorhergehenden — der Erfolg muss derselbe sein (Abwesenheit von mehr als Spuren von Chlorkalium);

Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den ganzen Rest von dem Filtrate in einem Setzkolben mit dem gleichen Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers, verschliesst das Gefäss mit einem Korke und stellt es durch längere Zeit bei Seite — es darf kein Niederschlag sich einstellen, ebenso auch nicht, wenn nach längerer Zeit die klare schwefelwasserstoffhaltige Mischung mit Ammoniak übersättigt wird (Abwesenheit von mehr als unbedeutenden Spuren von Kupfer, Blei, Zink, ebenso von Eisen).

b. Man übergiesst das in der Schaale zurückgebliebene Salz (a) mit 100—120 K.-C. reinen Wassers, giebt 15 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, erhitzt von Neuem bis zum Sieden, und unterhält dieses einige Minuten. Die Lösung muss klar (Abwesenheit von Kalk; vgl. ferner, in Bezug auf letztern Gegenstand, Biltz, a. a. O. S. 250 u. ff.) und farblos (Abwesenheit von Farbstoff) erscheinen und beim Zugeben einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit weder Färbung nach Fällung erleiden (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Blei).

## 9. Neutrales weinsaures Kali.



$2KO,C^8H^4O^{10}$ oder $C^4H^4O^6,K^2 = 226,4.$

(*Kali tartaricum. Tartras kalicus. Tartarus tartarisatus.*)

Neutrales weinsaures Kali

§ 216. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 12 Th. gepulverten gereinigten Weinstein mit der 3—4fachen Menge destillirten Wasser, setzt die Schaale in das Dampfbad, lässt warm werden und trägt dann unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel $4\frac{1}{2}$ Th. trocknes zweimal gereinigtes kohlensaures Kali oder soviel von einer conc. Lösung desselben, als dieser Menge trocknen Salzes entspricht, oder endlich $6\frac{1}{7}$ Gewichtsth. zweifach-kohlensaures Kali langsam ein. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure, und das saure weinsaure Kali löst sich zu neutralem Salze auf. Nachdem alles kohlensaure Alkali eingetragen worden und die Flüssigkeit auch etwas alkalisch reagirt, lässt man einige Zeit in der Wärme stehen, nimmt dann die Schaale aus dem Dampfbade heraus, stellt das Ganze durch 24 Stunden bei Seite und filtrirt hierauf durch weisses Fliesspapier. Das vollkommen klare Filtrat wird im Sandbade in einer Porcellanschaale verdampfen und die Schaale mit der sehr conc. Lauge die Nacht über im warmen Sande langsam erkalten gelassen. Man findet nach 24 Stunden einen grossen Theil des Salzes in schönen klaren Krystallen angeschossen. Mit der Mutterlauge wird von Neuem in gleicher Weise verfahren, so oft als noch gute Krystalle sich bilden. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, endlich in einem Spahnsieb, auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, worunter Fliesspapierspähne gelegt sind, ausgebreitet in mässiger Wärme getrocknet. Die Mutterlauge, welche wegen des angehäuften noch rückständigen weinsauren Kalks keine guten Krystalle mehr giebt, wird mit Wasser verdünnt, durch einen Zusatz von kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht, falls solche starke Alkalität nicht bereits vorhanden ist, darauf in einem silbernen oder gut verzinnten kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, dann in ein passendes irdenes Gefäss ausgegossen und der abgeschiedene kohlensaure Kalk ruhig absetzen gelassen. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, durch aufgelöste Weinsäure fast neutralisirt, darauf in einer Porcellanschaale im Sandbade von Neuem durch Abdampfen concentrirt und krystallisiren gelassen. Man erhält abermals eine Portion schöner Krystalle. Um endlich auch die letzte, nun schon etwas gefärbte Mutterlauge zu verwerthen, wird dieselbe bis zu dem spec. Gewicht von 1,2 verdünnt, gewogen und zu 5 Th. derselben 3 Th. von einer filtrirten Lösung von 1 Th. roher Weinsäure in der doppelten Menge Wassers zugemischt. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Krystallmehl in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abfliessen gelassen, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet und als reiner Weinstein verwandt.

und dessen Bereitung.

Das neutrale weinsaure Kali bildet farblose, klare, gerade, rhombische Säulen (zweigliedrig), welche in 100 Th. 41,31 Th. Kali und 58,69 Th. Weinsäure enthalten, giebt ein rein weisses Pulver, welches leicht zusammenbäckt, schmeckt scharf salzig, ist in gleichviel kaltem Wasser, in Weingeist nur spurweis löslich; eine wässerige Lösung von 1,2 spec. Gew. enthält $^1/_3$ Salz gelöst, wird durch freie Säuren gefällt, giebt mit Kalk-, Baryt- und Bleisalzen weisse Niederschläge, welche in verdünnter Salpetersäure löslich sind. Eigenschaften.

Man erkennt das weinsaure Kali als solches an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech unter Ausstossung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure, Hinterlassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme violett färbt (Unterschied vom Seignettesalz, dessen Verbrennungsrückstand die Löthrohrflamme gelb färbt); ferner an der Leichtlöslichkeit in Wasser und dem krystallinischen Niederschlag, welchen irgend eine verdünnte Säure, am besten Essigsäure, in der Lösung veranlasst, wobei keine Gasentwickelung wahrgenommen wird. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der gleichen Menge heissen Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts Krystallinisches absetzt (gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze, z. B. Seignettesalz), und dass diese Lösung beim Vermischen mit der vierfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers weder Färbung noch Fällung erleidet — eine grünlichschwarze Färbung deutet auf Eisen, eine bräunlichschwarze auf Kupfer oder Zinn. Erkennung und Prüfung.

## 10. Weinsaures Kali mit weinsaurem Ammon oder Ammonweinstein.



$KO\,AmO, C^8H^4O^{10}$ oder $C^4H^4O^6, KAm = 205,2$

(*Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniatus. Tartras ammono-kalicus, Ammono-Kali tartaricum.*)

§ 217. Man übergiesst in einem Digerirkolben eine beliebige Menge fein gepulverten kalkfreien Weinsteines mit gleichviel stärksten Salmiakgeistes oder mit gleichviel von einer Auflösung von 1 Th. officinellen kohlensauren Ammons in 2 Th. officinellem Salmiakgeist, digerirt die Mischung unter öfterem Umschütteln im Wasserbade, dessen Temperatur allmälig bis zum Kochen gesteigert wird, filtrirt nach geschehener Auflösung noch heiss und setzt das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen kühlen Ort zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird rasch bis auf die Hälfte verdunstet, zuletzt etwas kohlensaures Ammon in Stücken zugefügt und abermals zur Krystallisation hingestellt. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gut abtropfen gelassen, dann auf Leinwand ausgebreitet, bei gelinder Wärme getrocknet und endlich in einem wohl zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Die Operation wird am zweckmässigsten zur Winterszeit ausgeführt. Ammoniak-Weinstein.

Der **Ammonweinstein** bildet farblose, wasserhelle, 4- und 6seitige, zugespitzte, säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche an der Luft durch Verlust von Ammoniak trübe werden, daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen, ebenso das daraus bereitete blendendweisse Pulver. Es besteht in 100 Th. aus 23,0 Th. Kali, 12,4 Th. Ammon und 64,6 Weinsäure, ist in etwas mehr als seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich und wird, wie alle neutralen kalihaltigen Weinsäuresalze überhaupt, durch freie Säure und saure Salze, welche Weinstein regeneriren, und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, endlich durch ätzende und kohlensaure fixe Al- Dessen Eigenschaften.

kalien, welche Ammoniak austreiben, zersetzt. Die wässerige Lösung lässt beim Erwärmen Ammoniak entweichen, und es scheidet sich beim Erkalten Weinstein ab.

Behufs der Prüfung eines käuflichen Präparats auf Reinheit, nachdem die Identität festgestellt worden, übergiesst man in einem Setzkölbchen einige Gramme des Salzes mit der dreifachen Menge reinen Wassers, erhitzt bis zum Kochen, welches man eine Zeit lang unterhält, und lässt dann erkalten durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser. Man giebt hierauf je einige Tropfen von der klaren Flüssigkeit in etwas stark verdünnte und durch einige Tropfen reiner Salpetersäure angesäuerte Chlorbaryumlösung und ebenso in gleicher Weise vorbereitete Höllensteinlösung — in keinem Falle darf augenblicklich eine Trübung eintreten (Abwesenheit von Schwefelsäure und von Chlor). Man versetzt den Rest der Lösung, ohne zuvor den etwaigen krystallinischen Absatz abzusondern, mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwasser, schüttelt und stellt das Gefäss verschlossen bei Seite — es darf auch nach längerer Zeit weder Trübung noch Fällung eintreten (Abwesenheit von Metallen).

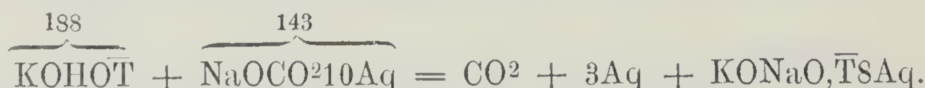
## 11. Weinsaures Kali mit weinsaurem Natron oder Natronweinstein.



$KONaO\overline{T},8HO$ oder $C^4H^4O^6, KNa + 4H^2O = 282,2.$

(*Natro-Kali tartaricum. Tartras natrico-kalicus. Tartarus natronatus. Sal Seignetti**).

Seignette-salz. § 218. Man übergiesst in einer im Dampfbade befindlichen Porcellanschaale 12 Th. reinen Weinstein mit der 3—4fachen Menge Wassers, lässt warm werden und fügt dann allmälig unter Umrühren mit einem Porcellanspatel 9 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu. Unter starkem Aufbrausen von der entweichenden Kohlensäure herrührend, wird der Weinstein gelöst, nämlich:



$$\underbrace{KOHO\overline{T}}_{188} + \underbrace{NaOCO^2 10Aq}_{143} = CO^2 + 3Aq + KONaO,\overline{T}8Aq.$$

Sollte nach geschehener Lösung die Flüssigkeit nicht sehr deutlich alkalisch reagiren, so muss noch etwas kohlensaures Natron bis zum Hervortreten solcher Reaction, mittelst gelben Curcumapapiers oder rothen Lackmuspapiers wahrnehmbar, zugesetzt werden. Man lässt noch eine Zeit lang digeriren, oder besser, man giesst die gesammte Flüssigkeit in einen verzinnten kupfernen Kessel oder, bei kleinen Mengen, in eine umstrickte Porcellanschaale über und erhitzt über freiem Feuer bis zum Kochen, um allen etwa vorhandenen aufgelösten weinsauren Kalk in kohlensauren Kalk überzuführen und als solchen auszufällen, filtrirt dann siedendheiss, giesst das heisse Filtrat in eine passende Porcellanschaale und stellt dann diese an einen kühlen Ort durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Lauge von den abgeschiedenen Krystallen, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten, abgegossen, die letzteren werden in einem grossen Verdrängungstrichter oder porcellanenen Durchschlage gesammelt; die Lauge wird in die Schaale zurückgegeben, im Sand- oder Wasserbade concentrirt, darauf abermals zum Krystallisiren hingestellt und dieses so oft wiederholt, als noch Krystalle entstehen. Wenn die Krystalle der letzten Ausgüsse nicht mehr ganz farblos und wasserklar erscheinen, so müssen sie in reinem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die gesammten Krystalle werden dann in dem Verdrängungstrichter mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült, gut abtropfen gelassen und in einem Spahnsieb, über gebleichte Leinwand mit darunter befindlichem weissen Fliesspapier ausgebreitet, an einem mässig warmen Orte getrocknet.

---

*) Seignette war Apotheker zu Rochelle und starb 1719.

Aus der Mutterlauge kann durch Zumischen von dem Gewichte nach 1/8 concentrirter roher Salzsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt werden, reiner Weinstein ausgefällt werden (vgl. S. 500).

Dessen Eigenschaften.

Der Natronweinstein bildet grosse, wasserklare, farb- und geruchlose, 4- und 6seitige, zuweilen der Länge nach halbirte, säulenförmige, einzelne oder mit einander verwachsene Krystalle (zweigliederig) oder Bruchstücke von solchen, giebt ein blendend weisses Pulver, enthält in 100 Theilen 15,66 Kali, 10,38 Natron, 44,10 Weinsäure und 29,86 Wasser, löst sich in 2—2½ Theilen kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung ist neutral, schmeckt salzig, kühlend, wird durch freie Säuren, saure Salze, saure Säfte, Kalk-, Baryt- und Bleisalze präcipitirt.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt den Natronweinstein, wenn krystallisirt, leicht an der Krystallform, und als Pulver an dem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht oder auf der Kohle mittelst des Löthrohres und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Essigsäure. — Beim Erhitzen schmilzt es, verkohlt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen alkalischen Rückstand, welcher der Flamme eine gelbe Farbe ertheilt (Unterschied von reinem weinsauren Kali); zerrieben mit 8 Theilen Wasser geschüttelt, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, worin verdünnte Essigsäure allmälig einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst (Unterschied von reinem weinsauren Natron) und woraus Aetzkali- oder Aetznatronlauge in der Wärme kein durch den Geruch oder auch feuchtes Curcumapapier erkennbares Ammon entwickelt (Abwesenheit von Ammonweinstein). — Die Reinheit ergiebt sich aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und der vollständigen Löslichkeit des Salzpulvers in 3 Th. warmen Wassers zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, neutral reagirt, beim Vermischen mit der mehrfachen Menge Schwefelwasserstoffwassers weder gefärbt noch irgend wie getrübt wird, und worin nach vorgängiger Verdünnung mit vielem destillirten Wasser und Zusatze von etwas freier Salpetersäure Auflösungen von Baryt- und Silbersalzen keine Trübung hervorrufen.

Wird Natronweinstein in einem eisernen Tiegel bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt, der Rückstand dann mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lösung bis zur Trockene verdunstet, so erhält man eine genau aus gleichen Aequiv. kohlensauren Kalis und Natrons bestehende Mischung, welche wegen ihrer Leichtschmelzbarkeit und Reinheit in der Analyse auf trockenem Wege benutzt wird.

## 12. Boraxweinstein.

(*Tartarus boraxatus. Kali tartaricum boraxatum. Cremor Tartari solubilis s. Tartarus solubilis boraxatus.*)

Boraxweinstein.

§ 219. Man löst in einer mit Draht umstrickten Porcellanschaale über freiem Feuer oder in einer Porcellanschaale im Dampfbade 1 Theil gereinigten Borax in 10 Theilen Wasser, fügt dazu 2½ Theile feingepulverten kalk- und kupferfreien Weinstein, erwärmt unter beständigem Umrühren mit einem Porcellanspatel bis zur vollständigen Auflösung des Weinsteins und giesst dann in einen Porcellantopf ab. Man prüft nun die Flüssigkeit zunächst auf etwaigen Metallgehalt (Kupfer, Blei) und vermischt zu diesem Zwecke 50—60 K.-C. davon in einem Setzkölbchen mit dem gleichen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers. Tritt hierbei bald oder nach kurzer Weile eine bräunliche Trübung ein, wodurch solcher Metallgehalt nachgewiesen, so giesst man die gesammte Flüssigkeit in eine verschliessbare Flasche über, lässt Schwefelwasserstoffgas eine Zeit lang einströmen, verschliesst hierauf das Gefäss und stellt es durch 24 Stunden bei Seite. Darauf wird die Flüssigkeit rasch hintereinander auf ein Filter gegeben, welches man vorher befeuchtet und im Innern mit feinem Kohlenpulver überstreuet hat, um das Hindurchgehen des feinen suspendirten Schwefelmetalls zu verhindern. Mit

dem Filtrate wird dann wie nachstehend verfahren. — Ist jedoch die vorläufige Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser negativ ausgefallen, die Behandlung des Ganzen mit Schwefelwasserstoffgas folglich überflüssig, so stellt man den Porcellantopf mit der gesammten Flüssigkeit durch 24 Stunden zum Abklären bei Seite und filtrirt schliesslich.

Das Filtrat wird in dem einen und dem andern Falle in eine Porcellanschaale gegeben und im Dampfbade, zuletzt unter stetigem Rühren mit einem Porcellanspatel, verdunsten gelassen, bis das Salz ohne an den Händen zu haften herausgenommen werden kann. Darauf wird es mit reinen Händen in dünne Kuchen ausgebreitet, in solcher Form in Sieben auf glattes Papier gelegt und im Trockenschranke vollends ausgetrocknet. Sobald die Austrocknung so weit gediehen ist, dass die Kuchen das glasige Ansehen verloren und beim Berühren zu einer bröckligen Masse zerfallen, wird es in einem porcellanenen oder blanken metallenen Mörser schnell zu Pulver zerrieben und dieses endlich in das wohlausgetrocknete, dazu bestimmte Gefäss gethan und verwahrt.

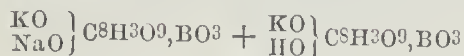
Der Boraxweinstein bildet ein weisses geruchloses Pulver, welches leicht Feuchtigkeit anzieht und dann zusammenbäckt, daher zur Dispensation in Pulverform nicht wohl geeignet ist; es ist in Wasser sehr reichlich löslich, wenig in Weingeist; eine Lösung in dem doppelten Gewicht Wasser hat ein spec. Gewicht = 1,21, schmeckt und reagirt sauer und wird durch freie Säuren nicht gefällt. — Die Bestandtheile des Boraxweinsteins gehen aus dem Obigen hervor.*) — Der Borsäureweinstein der französischen Pharmakopöe (*Tartras borico-potassicus*) unterscheidet sich von dem vorhergehenden darin, dass zu dessen Darstellung kein Borax, sondern Borsäure angewandt wird, derselbe an der Luft trocken bleibt und demnach in Pulverform dispensirt werden kann. Die Flamme darüber abgebrannten Weingeistes erscheint auch ohne vorgängigen Zusatz von Schwefelsäure grün gefärbt.

Erkennung und Prüfung der Boraxweinsteins.

Man erkennt den Boraxweinstein als solchen an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem flachen Porcellanschälchen über der Weingeistlampe — er schmilzt, bläht sich auf, entwickelt empyreumatische Dämpfe und hinterlässt einen kohligen Rückstand, welcher feuchtes Curcumapapier bräunt, beim Uebergiessen mit mässig verdünnter Schwefelsäure stark aufbraust und nun der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine grüne Färbung ertheilt. Letzteres findet übrigens auch mit dem unverkohlten Pulver statt, jedoch aber auch am sichersten nach vorgängigem Zusatze von Schwefelsäure. — Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass das Pulver beim Uebergiessen und Schütteln mit der doppelten Menge Wassers ohne allen Rückstand (überschüssiger Weinstein, weinsaurer Kalk) zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird, welche beim Vermischen mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder bräunlich (Kupfer), noch grünlich (Eisen) gefärbt wird, durch Oxalsäurelösung auch keine Trübung erleidet (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Kalk).

*) Die chemische Constitution des Boraxweinsteins durch eine rationelle Formel auszudrücken, ist nicht wohl möglich, da überdem auch seitens der verschiedenen Pharmakopöen in Betreff der Materialien sehr abweichende Gewichtsverhältnisse vorgeschrieben werden. So schreiben Ph. Bor. (ed. VII), Russ, Austr. 2 Th. Weinstein auf 1 Th. Borax (entsprechend der ältesten Vorschrift von Le Févre), Ph. Germ. (1872) 2½ Weinstein auf 1 Th. Borax, Ph. Bor. (ed. VI) und Helv. 3 Th. Weinstein auf 1 Th. Borax (entsprechend der ältern Vorschrift von Wiegleb und Bucholz) vor. Das letztere Verhältniss (3 : 1) stimmt sehr nahe mit 3 Aeq. des ersteren Salzes (188,2 × 3 = 564,6) auf 1 Aeq. des zweiten (191) überein und würde dafür sprechen, solchen Boraxweinstein als ein aus 1 Aeq. weinsaurem Kali-Natron und 2 Aeq. weinsaurer Kali-Borsäure bestehendes Doppelsalz = $KONaO\bar{T} + 2(KOBO^3\bar{T})$ aufzufassen, in welchem das erste Glied den normalen Weinsäuresalzen, das zweite den Salzen der Brechweinsteingruppe entsprechend seien. — In neuerer Zeit hat A. F. W. Duve eine umfassende Untersuchung über die chemische Constitution sowohl des Borsäureweinsteins der Ph. Gall. als auch des Borax-

weinsteins unternommen welche ihn zu dem Schlusse geführt, dass letzteres Präparat aus einem Doppelsalze von borweinsaurem Kali-Natron und saurem borweinsaurem Kali bestehe, welchem die Formel:



$$\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} C^8H^3O^9,BO^3 + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} C^8H^3O^9,BO^3$$

zukomme, doch gelang es Duve nicht diese supponirte Borweinsäure isolirt darzustellen, auch würde solche Zusammensetzung keineswegs einem nach Vorschrift der Ph. Germ. unter Verwendung von 2½ Gewth. Weinstein auf 1 Gewth. Borax gewonnenen Präparate entsprechen, wohl aber allerdings einem nach der ältesten Vorschrift bereiteten.

## 13. Essigsaures Kali.

KO$\overline{\text{A}}$c oder (wenn C = 12 u. O = 16) $C^2H^3O^2,K$ = 98,2.

(*Kali aceticum. Acetas kalicus. Terra foliata Tartari.*)

Essigsaures Kali.

§ 220. Eine beliebige Menge reinen concentrirten Essigs wird in einem Porcellantopfe erwärmt und hierauf mit zweimal gereinigtem kohlensauren Kali oder mit krystallisirtem zweifach-kohlensauren Kali, welches man allmälig unter Umrühren zufügt, versetzt, so lange als noch Aufbrausen stattfindet und bis eine mittelst rothen Lackmuspapiers erkennbare schwachalkalische Reaction sich zeigt. Die Flüssigkeit wird dann noch eine Zeit lang warm gehalten und darauf vorsichtig noch etwas concentrirter Essig zugefügt, bis mittelst blauen Reagenspapiers eine schwache saure Reaction bemerklich wird. Auf 3 Theile concentrirten Essigs von 1,038 spec. Gew. wird man sehr nahe 1 Theil wasserleeres kohlensaures Kali oder etwas weniger als 1½ Th. zweifach-kohlensaures Kali bedürfen.

Will man die bei der oben beschriebenen Operation entweichende Kohlensäure auf irgend ein anderes Salz (einfach-kohlensaures Kali, kohlensaure Magnesia) übertragen, so benutzt man zu diesem Zwecke die S. 490 beschriebene Vorrichtung und lässt die wässerige Lösung des alkalischen Salzes langsam in die Säure einfliessen.

Die gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat dann in eine Schaale abgegossen, im Sandbade bis zur Bildung einer starken Salzhaut verdunsten gelassen, darauf unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel vollends eingetrocknet und noch warm in die bereitstehenden etwas erwärmten Gefässe gefüllt.

Das officinelle essigsaure Kali ist ein weisses krystallinisch-schuppiges Salzpulver, in vollkommen trockenem Zustande in 100 Theilen 48,07 Kali und 51,93 Essigsäure enthaltend; erwärmt, kommt es bei nahe $300^0$ in feurig-flüssigen Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, krystallinischen Masse; über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, wird es unter Entwickelung brenzlicher Producte zersetzt. Das trockene Salz zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst, daher es nicht in Pulver- und Pillenform angewandt werden kann. Aus einer gesättigten wässerigen Lösung des reinen Salzes krystallisirt in der Kälte krystallwasserhaltiges Salz in grossen wasserhellen Säulen aus, welche in gut verschlossenen Gefässen ohne zu zerfliessen sich aufbewahren lassen. Es ist auch in Weingeist sehr löslich. Kohlensäuregas fällt aus letzter Lösung viel kohlensaures Kali aus und es entsteht dabei auch etwas Essigäther. Die wässerige Lösung reagirt sehr schwach alkalisch, ist farblos, riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt stechend salzig und bietet alle Reactionen dar, welche den Kali- und Essigsäuresalzen eigenthümlich sind.

Eine wässerige Lösung von essigsaurem Kali von einem spec. Gewicht = 1,175—1,180 führt in der Ph. Germ. den Namen *Liquor Kali acetici* und enthält ⅓ oder 33⅓ % Salz gelöst. Das *Kali aceticum solutum* der österreichischen Pharmakopöe enthält bei einem spec. Gewicht = 1,200 gegen 38 % an Salz. Zur Ge-

winnung dieser Präparate ist es übrigens nicht nothwendig, des trockenen Salzes sich zu bedienen, sondern es reicht hin, die ursprüngliche neutrale oder kaum merklich sauer reagirende Flüssigkeit unmittelbar nur soweit zu verdunsten, bis eine erkaltete Probe das gesetzlich erforderte spec. Gewicht zeigt oder etwas darüber, in letzterem Falle dann durch Zusatz von destillirtem Wasser zu reguliren.

---

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das essigsaure Kali sowohl im trockenen als im wässerigen Zustande an seinem Verhalten gegen Eisenchloridlösung und Weinsäurelösung. Das erstere Reagens zu etwas von der Auflösung des Salzes zugefügt, ruft sogleich eine dunkelrothe, beim Zusatze von Salzsäure verschwindende, Färbung hervor, das zweite bewirkt einen krystallinischen weissen Niederschlag. — Die ausreichende Reinheit ergiebt sich aus der reinen weissen Farbe, der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen mit wenig reinem Wasser vermischt diesem keine oder doch nur eine sehr schwache alkalische Reaction ertheilen, und welche auch in höchst rectificirten Weingeist getröpfelt keine Trübung erfährt (gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze in zu erheblicher Menge vorhanden). Ferner darf auch die wässerige Lösung beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung zeigen, welche auf irgend welche metallische Verunreinigung hinweisen würde.

Aus einer Lösung des neutralen essigsauren Kalis in starker Essigsäure krystallisirt ein saures Salz (KOHO2$\overline{\text{A}}$e) aus, welches bei 148° C. schmilzt und bei 200° C. Essigsäurehydrat abgiebt (vgl. Melsens in Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 52, S. 274).

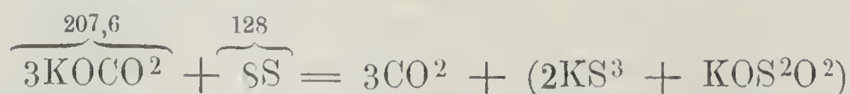
## 14. Kalium und Schwefel.

Schwefel-Kalium.

§ 221. Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehrfachen Verhältnissen, verschiedene Kalium-Schwefelverbindungen ($KS, KS^2, KS^3, KS^4, KS^5$) damit erzeugend, welche auf verschiedene Weise, sowohl unmittelbar als auch mittelbar (Reduction von stark erhitztem schwefelsauren Kali mittelst darüber geleiteten Wasserstoffgases, Schwefelkohlenstoffdampfes, Glühen mit Kohle*) u. s. w.), sich darstellen lassen. Das schon längst unter dem Namen Schwefelleber (*Hepar Sulfuris* oder *Kalium sulfuratum*) als Arzneimittel übliche Präparat, durch Zusammenschmelzen einer Mischung aus kohlensaurem Kali und Schwefel gewonnen, ist keine reine Verbindung, sondern ein Gemenge aus Mehrfach-Schwefelkalium mit veränderlichen Quantitäten von schwefelsaurem, und unterschwefeligsaurem Kali und kohlensaurem Kali, je nach den Verhältnissen der angewandten Materialien und je nach der Höhe und der Dauer der Erhitzung.

Vorgang beim Zusammenschmelzen von Schwefel und kohlensaurem Kali.

Werden, wie auch die meisten Pharmkopöen vorschreiben, kohlensaures Kali und Schwefel in den Gewichtsverhältnissen von 2 : 1 angewandt und die Erhitzung nur so lange unterhalten, bis das Gemeng in eine gleichförmige breiige Masse verwandelt ist, so besteht diese wesentlich aus Dreifach-Schwefelkalium und unterschwefeligsaurem Kali, nämlich:



$$\overbrace{3KOCO^2}^{207,6} + \overbrace{8S}^{128} = 3CO^2 + (2KS^3 + KOS^2O^2)$$

mit einem Rückhalt von unverändertem kohlensaurem Kali. Wird die Erhitzung weiter bis zum dünnen Flusse der Masse erhöht, so zerfällt das unterschwefeligsaure Kali mehr oder weniger vollständig, je nach der Dauer der Erhitzung, weiter in schwefelsaures Kali, Dreifach-Schwefelkalium und

Schwefel, entsprechend der Gleichung: $4KOS^2O^2 = 3KOSO^3 + KS^3 + 2S$, welcher letzterer wiederum auf das vorhandene überschüssige kohlensaure Kali reagirt, so dass schliesslich die Endreaction, als vollendet angenommen, der Gleichung



$$\overbrace{4KOCO^2}^{276,8} + \overbrace{10S}^{160} = 4CO^2 + (3KS^3 + KOSO^3)$$

entsprechen würde, allerdings mit einem abermaligen Rückhalt an kohlensaurem Kali von wechselndem Betrage je nach der Reinheit und Trockenheit des angewandten Materials. In der Praxis wird die vollständige Endreaction natürlicherweise nicht erreicht und das Product verhält sich, wie schon erwähnt, stets als ein Gemeng aus Dreifach-Schwefelkalium, unterschwefeligsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali in schwankenden Verhältnissen, wovon selbstverständlich der erstere Körper die Hauptmasse ausmacht und auch wesentlich dessen arzneiliche Wirksamkeit bedingt.

Man unterscheidet in den Officinen zwei Arten von Kalischwefelleber, nämlich:

Reine Schwefelleber.

a. *Kalium sulfuratum ad usum internum.* Zur Darstellung wird reines kohlensaures Kali und reiner Schwefel angewandt und die Schmelzung, da der Bedarf nicht gross ist, in einer irdenen umstrickten Porcellancasserole mit ächter Porcellanglasur vorgenommen. Man giesst schliesslich die noch heisse dünnbreiige Masse auf eine blanke, vorher mit geöltem Papier scharf abgeriebene, eiserne Platte aus und zerstösst die erstarrte Masse in einem etwas erwärmten eisernen Pillenmörser zu grobem Pulver, welches in einem oder mehreren, mit paraffingetränkten Korken wohl verschlossenen Gefässen verwahrt wird. — Es ist ein gröbliches Pulver von röthlichgelber Farbe, riecht nach Schwefelwasserstoff, schmeckt ebenso und gleichzeitig laugenhaft, wird an der Luft feucht, absorbirt dabei Sauerstoff, wird weiss und erleidet dabei eine Umwandlung in unterschwefeligsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, in letzterem Falle aber mit Zurücklassung der Salze. Die wässerige Lösung besitzt Farbe, Geruch und Geschmack des Pulvers. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge, während gleichzeitig Schwefel niederfällt. Auflösungen von erdigen Salzen werden dadurch weiss, Auflösungen von Metallen aber verschiedenfarbig niedergeschlagen, je nach der Art des Metalles. Die in Arsen-, Antimon-, Zinn- und Goldlösung erzeugten Niederschläge sind in einem Ueberschusse der Schwefelkaliumlösung löslich.

Rohe Schwefelleber.

b. *Kalium sulfuratum pro balneo.* Dieses wird unter Anwendung von einmal gereinigtem kohlensauren Kali und gepulvertem Stangenschwefel bereitet und enthält natürlich alle Verunreinigungen dieser beiden Stoffe. Die Schmelzung wird in einem Grapen von Gusseisen ausgeführt, wodurch etwas Schwefeleisen erzeugt wird, welches dem Präparat einen Stich in das Grünliche ertheilt. Rohe Potasche anzuwenden, wie es allerdings die deutsche und österreichische Pharmakopöe gestatten, ist nicht anzurathen, weil in solchem Falle wegen des zuweiligen bedeutenden Gehalts der rohen Potasche an fremden, die Schmelzung erschwerenden Substanzen die Erhitzung verhältnissmässig sehr hoch gesteigert werden muss, was eine sehr schnelle Zerstörung der Schmelzgefässe zur Folge hat. Empfehlenswerth dagegen ist das zuerst von Wittstein vorgeschlagene Verfahren auf nassem Wege, welches darin besteht, dass man in einem eisernen Kessel oder einem gusseisernen Grapen von der Form einer Sandcapelle ein Gemenge aus 16 Theilen vollkommen trockenem gepulvertem hochwerthigem kohlensauren Kali, 8 Th. gepulvertem Schwefel und 8 Th. Wasser über freiem Feuer unter fortdauerndem Umrühren eintrocknet. Unter Aufschäumen entweicht die Kohlensäure, und das Ganze verwandelt sich schliesslich in eine krümelige trockene Masse von gelbbrauner Farbe, welche im Wesentlichen ein Gemeng ist aus Dreifach-Schwefelkalium, unterschwefeligsaurem und wenig kohlensaurem Kali. Sehr zweckmässig kann man hierbei die bei der Bereitung von zweimal gereinigtem kohlensauren

Kali durch Krystallisation verbleibende Mutterlauge verwenden, nachdem man durch einen vorläufigen Eintrocknungsversuch im Kleinen deren Gehalt an trockenem Salz ermittelt hat.

Erkennung der Schwefelleber.

Man erkennt die Schwefelleber leicht am äusseren Ansehen und besonders an dem beim Uebergiessen mit einer Säure in reichlichem Maasse sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgase. Die gute Beschaffenheit des zur inneren Anwendung bestimmten Präparats ergiebt sich aus der rein röthlichgelben Farbe, der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser, der reichlichen Ausgabe von Schwefelwasserstoffgas beim Zusatze einer verdünnten Säure zur wässerigen Lösung und der rein weissen Farbe des gleichzeitig entstehenden Niederschlages.

*) Glüht man schwefelsaures Kali heftig mit viel mehr Kohle als zur Reduction erforderlich, z. B. 2 Th. Salz mit 1 Th. Kienruss, so bekommt man ein Schwefelkalium, welches in Folge seines höchst fein zertheilten Zustandes und durch die Wirkung der damit gemengten porösen Kohlentheilchen, sich an der Luft von selbst entzündet und mit Funkensprühen verbrennt (vgl. S. 16).

---

Kaliumsulfhydrat, KS, HS, wird erhalten, wenn in eine Auflösung von Aetzkali Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die Lösung ist farblos, löst in der Wärme Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff auf und färbt sich gelb; ein zweites Aequivalent Kalihydrat (KO, HO) ruft damit nicht die Entstehung von Einfach-Schwefelkalium hervor, sondern beide Verbindungen bleiben nebeneinander bestehen.

(Bei allen vorstehenden Erörterungen sind, um die Uebersicht zu erleichtern, die ältern einfachen Atomwerthe für Sauerstoff (O = 8) und Schwefel (S = 16) beibehalten, und ebenso die ältern Constitutionsformeln.)

## 15. Bromkalium.

KBr = 119,2.

(*Kalium bromatum*, *Brometum kalicum*, fälschlich auch *Kali hydrobromicum s. bromhydricum.*)

Bromkalium.

§ 222. In einem Glaskolben mit flachem Boden, welcher von den darin zu behandelnden Substanzen nur etwa bis zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, übergiesst man 1 Th. Eisenfeile mit 15—20 Th. reinen Wassers und fügt dazu in kleinen Portionen und unter Umschütteln 2 Th. Brom. Man wartet mit dem Zusatze einer neuen Portion Brom ab, bis die anfangs sich braun färbende Flüssigkeit wieder farblos oder fast farblos geworden, und nimmt sich dabei vor dem Einathmen der äusserst schädlichen Bromdämpfe wohl in Acht. Nachdem in dieser Weise alles Brom eingetragen und alle braune Farbe verschwunden, ist die Verwandlung des Broms in Eisenbromür vollendet. Die blassbläulichgrüne Flüssigkeit wird nun, ohne erst das überschüssige Eisen zu entfernen, in einer Porcellanschaale oder auch in einer Schaale aus Eisenblech bis zum Sieden erhitzt und dazu unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen oder porcellanenen Spatel aufgelöstes reines einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt. Unter Aufbrausen entweicht Kohlensäure, während alles Eisen in Gestalt eines schmutziggrünen Niederschlages, welcher allmälig rostfarben wird, niederfällt (Eisenoxydhydrat). Man giesst das Ganze auf ein Filter, süsst nach Ablauf der Flüssigkeit den Rückstand im Filter durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem destillirten Wasser wohl aus und lässt endlich die gesammten Filtrate im Sandbade verdunsten. Sobald die Verdunstung so weit gediehen ist, dass die rückständige Flüssigkeit nur etwa noch dem Vierfachen des angewandten Broms entspricht, filtrirt man, wenn nöthig, abermals und stellt die Schaale an einem mässig warmem Orte zur weiteren langsamen Verdunstung und Krystallisation bei Seite.

Das Bromkalium krystallisirt in stark glänzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln; diese sind wasserleer, bestehen in 100 Th. aus 33,37 Kalium und 66,63 Brom, sind in Wasser sehr löslich (2 : 3 bei 15° C.), viel weniger in Weingeist, besonders höchstrectificirtem (1 : 200). Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, neutral, schmeckt stechend salzig, lässt verdünnte Aetzsublimatlösung ungetrübt (Unterschied von Iodkalium), bringt in Lösungen von Quecksilberoxydul, Blei- und Silberoxyd weisse Niederschläge hervor. Der letztere Niederschlag (Bromsilber) ist in viel Aetzammoniakflüssigkeit löslich (weiterer Unterschied vom Iodkalium); Chlorwasser färbt die Bromkaliumlösung gelb (Unterschied vom Chlorkalium), nicht aber offic. reine Chlorwasserstoffsäure, es sei denn, dass das Präparat durch Spuren von bromsaurem Kali verunreinigt sei, wie leicht der Fall sein kann, wenn es unter Anwendung von Aetzkali bereitet worden).* Eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsaurem Natron ruft in der Lösung des Bromkaliums allmälig einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) hervor (Nachweis des Kaliums). Dessen Eigenschaften.

*) Um solche Verunreinigung, wenn vorhanden, zu beseitigen, löst man das betreffende Präparat in Wasser auf, lässt Schwefelwasserstoffgas in die Lösung einströmen, wodurch das Bromsäuresalz unter Ausscheidung von Schwefel reducirt wird, erhitzt dann bis zum Sieden, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, neutralisirt, wenn nöthig, durch tropfenweisen Zusatz aufgelösten zweifach-kohlensauren Kalis, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

---

Man erkennt das Bromkalium, wenn nicht selbst bereitet, als solches an den vorbeschriebenen Reactionen. — Die Reinheit solchen Präparats, d. h. dessen Unvermischtsein mit fremden Salzen, wird im Allgemeinen am unzweideutigsten durch Ueberführung in Bromsilber und Ermittelung des Gewichtsverhältnisses dieses letztern zum Gewichte des zum Versuche verwandten fraglichen Bromkaliums erkannt. Man zerreibt zu solchem Zwecke in einem Porcellanschälchen etwa 10 Grm. von dem Präparate zu Pulver, trocknet letzteres scharf aus, wägt davon 10 Decigrm. (oder halb soviel) genau ab, übergiesst es in einem Setzkölbchen mit der 50fachen Menge reinen Wassers, schüttelt, säuert mit etwas reiner Salpetersäure an und giebt unter Umschütteln Höllensteinlösung hinzu bis zur vollständigen Ausfällung. Man sammelt hierauf den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit reinem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmusspapier nicht mehr röthet, trocknet scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Bei Abwesenheit fremder Salze beträgt das Gewicht des vollkommen trockenen Niederschlags (Bromsilber) 15,77 Decigr. Denn Erkennung und

$$\underbrace{KBr}_{119,2} = \underbrace{AgBr}_{188}, \text{ folglich: } 119,2 : 188 = 10 : 15,77.$$

Bei Anwesenheit solcher Salze, welche bei vorhandener freier Salpetersäure die Silberlösung nicht fällen (z. B. Schwefelsäure-, Phosphorsäure-, Kohlensäure- und Salpetersäuresalze) und ebenso von Iodkalium wird der Niederschlag weniger als angegeben betragen, mehr dagegen bei Anwesenheit von Chlorkalium, von der Verwendung chlorhaltigen Broms herrührend.

Es ist übrigens einleuchtend, dass das eine oder andere verrätherische Ergebniss durch gleichzeitige Anwesenheit von Verunreinigungen der erstern und der zweiten Art compensirt, also unkenntlich gemacht werden kann, daher auch unter Umständen specielle Prüfungen nach der einen oder der andern Richtung als nothwendig sich herausstellen können. Man verfährt zu solchem Behufe folgendermaassen:

a. Prüfung auf Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Kohlensäuresalze: man giebt etwas von der wässerigen Lösung des fraglichen Präparats in Prüfung.

einen Reagircylinder und tröpfelt Chlorbaryumlösung (1:10) hinzu — bei Abwesenheit der genannten Salze bleibt die Mischung ungetrübt, nicht aber im Gegenfalle.

*β*. Prüfung auf Salpetersäuresalz: man giebt von der Lösung des fraglichen Präparats in einen Reagircylinder oder Setzkölbchen, fügt unter starkem Schütteln von einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd (1:100) hinzu, solang als noch Trübung eintritt, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit in ein Kelchglas ab, säuert das Filtrat durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure an, löst dann unter Umrühren mit einem Glasstabe etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul darin auf und lässt behutsam nahehin ein gleiches Volum reiner conc. Schwefelsäure einfliessen — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Scheidegränze beider Flüssigkeiten eine dunkelfarbige Zone, nicht aber umgekehrt.

*γ*. Prüfung auf Iodkalium: man giebt auf den in dem Cylinder oder Setzkölbchen verbliebenen Silberniederschlag Salmiakgeist in etwas starkem Ueberschusse — bei Anwesenheit von Iodsilber findet keine vollständige Lösung statt, in Folge der sehr geringen Löslichkeit des Iodsilbers in Ammoniak. — Noch deutlicher wird übrigens die Anwesenheit auch einer sehr geringen Menge von Iodkalium bekundet, wenn man wenige Tropfen von der Lösung des fraglichen Salzes in durch verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuertem Stärkeschleim mit einem Glasstabe einrührt und darauf einen Tropfen aufgelösten salpeterigsauren Kalis in gleicher Weise hinzumischt — eine eintretende violette Färbung verräth die Abwesenheit von Iodkalium.

Das Vorhandensein von Iodkalium in Bromkalium kann, abgesehen von einer Verwechselung, nur von einem Iodgehalte des zur Bereitung verwendeten Broms herrühren, wird in solchem Falle am einfachsten auf die Art beseitigt, dass man das Präparat in Wasser löst, mit Bromwasser versetzt und erwärmt, wodurch alles Iod und auch das in Uebermaass zugesetzte Brom ausgetrieben wird.

*δ*. Prüfung auf Chlorkalium: wenn alle soeben beschriebenen Prüfungen negativ ausgefallen, so reicht die oben beschriebene Behandlung einer genau abgewogenen Menge von dem Präparate mit Silberlösung und Wägung des Niederschlags vollkommen aus zur Erkennung vorhandenen Chlorkaliums und kann sogar mit Zugrundlegung des Wittstein'schen Verfahrens (vgl. dessen Vierteljahrsschr. XIII, S. 239, und Handb. etc. S. 218) zur quantitativen Bestimmung des vorhandenen reinen Bromkaliums benutzt werden. Trifft aber jene Vorbedingung nicht zu, so verfährt man behufs qualitativer Prüfung des Bromkaliums auf Chlorgehalt in nachstehender, auch von Ph. Germ. 1872 adoptirten Weise.

Man vermengt etwa 3 Grm. von dem fraglichen Präparate mit gleichviel reinem gelbem chromsauren Kali, schüttet das Gemeng in eine kleine tubulirte Retorte, deren Hals bis in die Wölbung einer kleinen langhalsigen Vorlage hinabreicht, giesst hierauf durch den Tubus rauchende Schwefelsäure auf das Salzgemeng und verschliesst den Tubus schnell mit einem Glasstöpsel. Eine gelinde Erwärmung der Retorte mittelst einer kleinen Weingeistlampe reicht aus, um alsbald das Ueberdestilliren einer blutrothen Flüssigkeit zu veranlassen. Man giesst etwas Wasser und darauf Salmiakgeist in die Vorlage. War dss Bromkalium frei von Chlorkalium, so ist nur Brom überdestillirt (nämlich: $3KBr + 2KOCrO^3 + 13HOSO^3 = 5(KOHO2SO^3) + Cr^2O^33SO^3 + 8HO + 3Br$) und die ammoniakalische Mischung enthält nur Bromammonium, erscheint somit farblos. War jedoch Chloralkalimetall vorhanden gewesen, so ist dem Brom eine entsprechende Menge Chromacichlorid, nämlich: $KCl + KOCrO^3 + 4HOSO^3 = 2(KOHO2SO^3 + Cr^{O^2}_{Cl})$, beigemischt und die ammoniakalische Mischung erscheint durch chromsaures Ammon gelbgefärbt (vgl. S. 134).

## 16. Iodkalium.

KI = 166,2.

(*Kalium iodatum, Iodetum kalicum,* fälschlich auch *Kali hydroiodicum s. iodhydricum.*)

Iodkalium. § 223. Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale 30 Gewichtsth. Iod mit der 6—8fachen Menge Wasser und fügt dazu unter fortwährendem Um

Bereitung von Iodkalium.

rühren mit einem eisernen oder porcellanenen Spatel und in kleinen Portionen 10 Theile reine Eisenfeile allmälig zu. Es entsteht Eiseniodür, dessen Auflösung Iod in reichlicher Menge aufnimmt, wodurch die Flüssigkeit sich auch bald dunkelrothbraun färbt. Dabei wird Wärme entwickelt, daher eine künstliche Erwärmung überflüssig, und sogar bei Bearbeitung grösserer Mengen, um eine zu hohe Erwärmung zu vermeiden, der Zusatz des Eisens langsam und nur in kleinen Portionen geschehen darf. Wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, so z. B. mit 100 Grm. Iod, kann man auch anstatt einer Porcellanschaale einen Glaskolben mit flachem Boden, sogenannten Setzkolben, benutzen, worein man Iod und Wasser bringt und unter stetem Schütteln das Eisen allmälig einträgt. Nachdem alles Eisen zugesetzt worden, nimmt, in dem Maasse als man mit dem Umrühren oder Umschütteln fortfährt, die Färbung allmälig ab und geht zuletzt in das Blassgrüne über. Die Flüssigkeit enthält nun Eiseniodür (FeI) in Auflösung und das im Ueberschuss angewandte Eisen in Suspension. Man lässt absetzen, filtrirt und spült Schaale oder Kolben und ebenso das Filter mit reinem Wasser wohl aus. Andererseits bringt man in einer geräumigen eisernen Schaale eine Auflösung von 17 Theilen trockenem chlorkaliumfreiem kohlensauren Kali in der achtfachen Menge Wasser zum Sieden und trägt in diese, ohne das Sieden zu unterbrechen, unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel und in einem dünnen Strahle die Eiseniodürlösung ein. Unter starkem Aufbrausen entweicht Kohlensäure, und der Anfangs schmutziggraugrüne Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig in braunschwarzes Eisenoxyduloxydhydrat. Nachdem alle Eisenlösung eingetragen worden, prüft man mit Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; sollte dies wider Erwarten nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas Kalilösung zu, und unterhält das Sieden dann noch eine kurze Weile. Hierauf wird der Inhalt des Kessels auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand ausgegossen, nach vollständigem Abtropfen der Niederschlag in den Kessel zurückgegeben, mit heissem Wasser zerrührt, von Neuem colirt und dieselbe Operation mit dem Rückstande noch 2—3 mal wiederholt (bei Arbeit im Kleinen kann man sich damit begnügen, den Eisenniederschlag in einem Filter zu sammeln und darin durch wiederholtes Uebergiessen mit neuen Mengen heissen destillirten Wassers auszusüssen). Sämmtliche Flüssigkeit wird hierauf in den gereinigten Kessel zurückgegeben, soweit eingekocht, bis sie ungefähr nur noch das 3—4fache vom angewandten Iod beträgt, und endlich filtrirt. Kessel und Filter werden gut ausgesüsst, und das gesammte Filtrat wird in einer Porcellanschaale mit möglichst flachem Boden und verticalen Wänden im Sandbade verdunsten gelassen, bis eine Salzhaut sich zu bilden beginnt. Man lässt nun die Schaale an einem warmen Orte möglichst langsam erkalten. Nach 24 Stunden wird die Lauge von den Krystallen in eine kleinere Schaale abgegossen, damit weiter wie im Vorhergehenden verfahren und dies so oft wiederholt, als sich noch reine Krystalle erzeugen. Die gesammten Krystalle werden in einen Trichter, dessen untere Oeffnung durch einige grössere Krystalle oder auch einen Glasstöpsel lose verschlossen wird, gebracht, gut abtropfen gelassen und endlich über vielfach aufeinandergelegtes weisses Fliesspapier ausgebreitet und an einem warmen Orte vollends ausgetrocknet. Man erhält im Durchschnitte ¼ Iodkalium mehr, als man Iod in Arbeit genommen.

Verwerthung der Mutterlauge.

In der letzten Mutterlauge und dem Papier, worauf die Krystalle getrocknet worden, ist nebst etwas Iodkalium alles kohlensaure Kali, welches überschüssig angewandt wurde und ebenso die geringe Menge Chlorkalium, welche das zweimal gereinigte kohlensaure Kali etwa noch enthielt, wenn solches benutzt wurde, zurückgeblieben. Um aber auch dieses Iodkalium nicht verloren zu geben, werden die Papiere in einer eisernen Kelle verbrannt, die rückständige Kohle ausgelaugt, die Lauge concentrirt und der zuerst erwähnten Mutterlauge zugefügt. Das Ganze wird mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und darauf entweder mit Quecksilberchloridlösung gefällt, oder, wenn man des Quecksilberiodids nicht bedarf, mit einer angemessenen Menge Eisenchloridflüssigkeit vermischt und destillirt (vgl. S. 151), so lange als noch violette Dämpfe übergehen. — Man kann auch die alkalische Lauge zur Trockne eindampfen, das trockene Salz in einer eisernen Kelle schmelzen, dann in einen eisernen Pillenmörser ausgiessen, nach dem Erkalten zu Pulver zerreiben und dieses mit dem 6fachen Gewichte höchst rectificirten Weingeistes heiss digeriren, wodurch fast nur das Iodkalium gelöst wird, die fremden Salze aber zurückbleiben. Man setzt dem geistigen

Filtrate etwas Wasser zu, destillirt den Weingeist ab und lässt dann das Iodkalium auskrystallisiren.

Dessen Eigenschaften.

Das Iodkalium bildet farblose, klare oder auch trübe (bei vorhandenen Spuren von kohlensaurem Kali) Würfel, Octaëder, Dodekaëder, von denen die ersteren zuweilen tafelförmig verlängert oder verkürzt sind. Es ist wasserleer, wird in feuchter Luft feucht; in offenen Gefässen erhitzt, schmilzt es noch unterhalb der Rothglühhitze (wobei Spuren von iodsaurem Kali entstehen) und verdampft; beim Erkalten gesteht es zu einer krystallinischen porcellanartigen Masse. Es ist frisch bereitet geruchlos, haucht aber bei längerer Aufbewahrung einen schwachen, entfernt iodähnlichen Geruch aus, schmeckt scharf salzig, bitter, löst sich in weniger als seinem gleichen Gewichte kalten Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, und in nahehin 8 Th. kaltem höchst rectificirtem Weingeist; von wasserfreiem Weingeiste bedarf es an 40 Th. zur Lösung. Die wässerige Lösung ist farblos, schmeckt salzig bitter, reagirt schwach alkalisch, lässt aber Kalkwasser ungetrübt und vermag auf 1 Th. aufgelösten Salzes noch fast $^3/_4$ Th. Iod aufzunehmen, ohne dass beim Verdünnen mit Wasser eine Ausscheidung von Iod stattfindet; die Auflösung ist dunkelbraun. Eine Lösung von Iodkalium in gleichviel Wasser nimmt wohl das Vierfache vom Iodkalium an Iod auf, durch Verdünnen mit Wasser wird aber der grössere Theil des Iodes wieder abgeschieden. — Lösungen von Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalzen werden dadurch verschiedenfarbig gefällt; Lösungen von Eisenchlorid, von Eisenoxydsalzen, ebenso Chlor, Brom, Untersalpetersäure und salpetrige Säure scheiden Iod aus, nicht aber reines Stickoxyd und reine Salpetersäure; Lösungen von Bittersalz und von Alaun veranlassen die Bildung von schwefelsaurem Kali und die Mischungen färben sich durch Ausscheidung von Iod bald braun. Wird eine wässerige Iodkaliumlösung in einer Silberschaale verdunstet, so entsteht Iodsilber, und die Flüssigkeit wird stark alkalisch.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Iodkalium, wenn nicht selbst bereitet, als solches theils am äusseren Ansehen, theils an dessen Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe mit trockenem sauren schwefelsauren Kali in einem trockenen engen Probircylinder (es werden sofort violette Dämpfe sichtbar), theils an dem Verhalten einer kleinen Probe der wässerigen Lösung gegen Chloroform nach vorgängigem Zusatze eines Tropfen Chlorwassers oder Eisenchloridlösung (wird nämlich ein nadelkopfgrosses Stückchen von dem Präparate in einem Reagircylinder in einem Tropfen Wasser gelöst, darauf ein Tropfen Chlorwasser oder verdünnte Eisenchloridlösung, dann Chloroform und nach dem Schütteln etwas Wasser zugefügt, so sammelt sich das Chloroform am Boden und erscheint durch aufgenommenes Iod schön carmoisinroth gefärbt). Wird eine andere geringe Probe von der wässerigen Lösung mit dem mehrfachen Volum von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsaurem Natron versetzt und geschüttelt, so entsteht bald oder nach kurzer Weile ein krystallinischer Niederschlag von Weinstein (Nachweis des Kaliums). — Die Prüfung des Iodkaliums in Betreff der Reinheit kann eine allgemeine und eine specielle sein. Die erstere hat zum Zwecke, die Abwesenheit fremder Substanzen überhaupt, die zweite die Art dieser letzteren nöthigenfalls festzustellen.

Die allgemeine Prüfung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, nämlich:

a. mittelst Wasser und Weingeist: man zerreibt eine grössere Menge (etwa 30 Grm.) von den Krystallen in einem zuvor etwas erwärmten Porcellanmörser zu grobem Pulver, nimmt von diesem $^1/_2$ Grm., übergiesst in einem Probircylinder mit etwa 10 Tropfen Wasser und schüttelt — es muss eine vollständige Auflösung stattfinden und diese auch beim Vermischen mit dem mehrfachen Vo-

lum höchst rectificirten Weingeistes nicht getrübt werden. Gegenfalls enthält das Präparat irgend welche fremde, in Wasser oder Weingeist wenig lösliche Einmengungen (schwefelsaures, kohlensaures, salpetersaures, iodsaures Kali);

Allgemeine Prüfung des Iodkaliums.

b. durch Fällung von Iodsilber und dessen quantitative Bestimmung: man wägt, wie im Vorhergehenden angegeben, 10 Decigrm. von dem völlig trockenem Präparate ab, übergiesst in einem Kölbchen mit etwa 30 K.-C. Wasser, fügt nach geschehener Lösung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in geringem Uebermaasse hinzu und darauf 6 Grm. Aetzammoniakflüssigkeit und schüttelt. Man giesst die ammoniakalische Mischung auf ein vorher genässtes doppeltes Filter, welche beide gleich schwer sind, süsst den Niederschlag sorgfältig aus, trocknet ihn bei der Temperatur des siedenden Wassers vollständig aus und wägt das äussere Filter als Tara benutzend. War das Iodkalium rein, so beträgt das von 10 Decigrm. desselben erhaltene Iodsilber sehr nahe oder genau 14 Decigrm., weniger dagegen, wenn das Iodkalium mit anderweitigen Salzen vermengt war, welche Silberlösung nicht fällen (z. B. Salpetersäuresalze), oder deren Niederschläge in Salmiakgeist löslich sind Zu diesen letzteren gehören die Chlor- und Bromalkalimetalle, daher bei deren Anwesenheit das ammoniakalische Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure eine erhebliche weisse Trübung erleidet, durch Ausscheidung von Chlor- und Bromsilber, welches letztere sich speciell dadurch erkennen und von dem ersteren unterscheiden lässt, dass beim Digeriren mit Chlorwasser und nachherigen Zusetzen von Chloroform eine gelbe Färbung des letzteren verursacht wird;

c. mittelst Quecksilberchlorids nach Marozeau: man löst in einem passenden Kölbchen 5 Decigrm. von dem feinzerriebenen und vollkommen trockenen Salze in 30 Grm. Wasser auf und setzt dazu unter fortdauerndem Schütteln eine Auflösung von 2 Decigrm. Quecksilberchlorid in 50 Grm. Wasser allmälig zu — die Anfangs entstehende röthlichweise Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln vollständig wieder verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkt, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Iodkalium ein fremdes Salz beigemengt, und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. — Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eingiessen von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Iodkalium in den angegebenen Verhältnissen Chlorkalium und Quecksilberiodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Iodkalium aufgelöst wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Iodsalzes, nämlich:



$$2KI\ (= 332{,}4) + HgCl\ (= 135{,}5) = KCl + HgI, KI.$$

Beträgt nun die Menge des Iodkaliums weniger, als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Decigrm. etwas von einem anderen Salze sich befindet, so kann nicht alles Quecksilberiodid aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Menge als rothes Pulver ab, vorausgesetzt nämlich, dass beide Lösungen in dem angegebenen Grade der Verdünnung bereitet seien, da in concentrirterer Lösung allerdings eine iodquecksilberreichere Verbindung existiren kann.

Prüfung auf Iodnatrium.

Vor der Vornahme der einen oder der andern soeben unter b und c beschriebenen allgemeinen Prüfungen ist es nothwendig, sich vorher von der Abwesenheit von Iodnatrium (von einem Gehalte des benutzten kohlensauren Kalis an kohlensaurem Natron herrührend) in dem fraglichen Iodkalium zu überzeugen, gegenfalls die Prüfung der Zuverlässigkeit entbehren würde. Zu diesem Behufe giebt man nahehin 1 Grm. von dem trockenen Pulver des fraglichen Präparats in ein Porcellanschälchen, übergiesst es mit einem Gemische aus gleichviel offic. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, dampft in freier Luft zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit rectificirtem Weingeist auf, filtrirt vom ungelösten ab, lässt das Filtrat wiederum eintrocknen und prüft schliesslich auf dem Oehre des Platindrahts in der Weingeistflamme — bei Abwesenheit von Natrium erscheint die Flamme rein violett, gegenfalls gelb gefärbt.

---

Specielle Prüfung des Iodkaliums.

Wenn auf die eine oder die andere Weise eine Verfälschung oder Verunreinigung des käuflichen Iodkaliums überhaupt sich ergeben hat, so richtet sich die specielle Prüfung nöthigenfalls zunächst auf

α. Chlor- und Bromalkalimetalle: vgl. im Vorhergehenden unter b;

β. kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali: vgl. im Vorhergehenden unter a.

Wenn eine Trübung stattgefunden, so können nöthigenfalls mit einzelnen Tropfen einer ähnlichen wässerigen Lösung noch weitere specielle Prüfungen mit Kalkwasser auf kohlensaures Kali, mit verdünnter und schwach angesäuerter Chlorbaryumlösung auf schwefelsaures Kali, mit ammoniakalischer Bittersalzlösung auf phosphorsaures Kali vorgenommen werden.

γ. iodsaures und salpetersaures Kali: man giebt etwas dünnen Stärkekleister in ein Kelchglas, säuert durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure an und mischt dann mittelst eines Glasstabes etwas von der wässerigen Lösung des Salzes hinzu — die Mischung darf keine violette oder bläuliche Färbung annehmen (Abwesenheit von iodsaurem Kali). Man senkt nun einen Streifen blanken Zinkblechs in die ungefärbt gebliebene saure Mischung ein — auch jetzt darf weder bald noch nach kurzer Weile die gleiche Reaction eintreten (Abwesenheit von Salpetersäuresalz.)

Die Prüfung nach dieser letzten Richtung hin kann übrigens auch ganz in derselben Weise, wie S. 510 unter β für Bromkalium angegeben, ausgeführt und damit auch selbstverständlich die Prüfung auf Chlor- und Bromkalium verbunden werden.

M. vgl. über denselben Gegenstand die ausführlichen Mittheilungen von E. Biltz a. a. O. S. 177 u. ff.

## 17. Cyankalium.

KCy = 65,2.

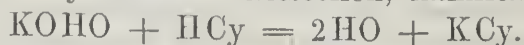
(*Kalium cyanatum, Cyanetum kalicum, Kali hydrocyanicum sine ferro.*)

Cyankalium.

§ 224. Man übergiesst in einer mit einem eingeriebenen Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren Flasche 1 Th. geschmolzenes reines Kalihydrat mit 5—6 Th. stärksten Weingeistes, verschliesst die Flasche und befördert durch Umschütteln die Auflösung und lässt dann durch ruhiges Stehen die Auflösung sich klären. Man giesst darauf die klare Lösung von dem Bodensatze, welcher durch die in Weingeist unlöslichen fremden Gemengtheile des Aetzkalis gebildet ist, in ein anderes Gefäss klar ab, umgiebt dieses mit vielem möglichst kalten Wasser oder Schnee und leitet nun in die Flüssigkeit das aus 2 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz durch Behandlung mit Schwefelsäure auf die S. 445 beschriebene Weise entwickelte Cyanwasserstoffgas ein, wobei man von Zeit zu Zeit die alkalische Lösung umschüttelt. Wenn keine Gasentwickelung mehr stattfindet, nimmt man die Flasche hinweg, setzt den Stöpsel auf, lässt kalt werden und giesst endlich den breiigen Inhalt auf ein Filter. Man bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte, lässt gut abtropfen, süsst das in dem Filter zurückgebliebene krystallinische Cyankalium mit wenig starkem Weingeist aus, presst zwischen Fliesspapier und trocknet es endlich vollends aus, indem man es auf frisches Papier, welches man auf eine erwärmte Thonplatte legt, ausbreitet. Man bewahrt es dann in einem wohlverwahrten Gefässe auf.

Gewinnung von Cyankalium.

Bei dem eben beschriebenen Processe findet zwischen dem im Weingeiste gelösten Kaliumoxydhydrat und dem Cyanwasserstoff eine Wechselwirkung statt, in Folge dessen Wasser und Cyankalium entstehen, nämlich:

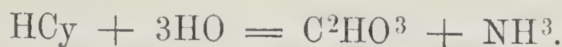


$$KOHO + HCy = 2HO + KCy.$$

Das letztere, als in starkem Weingeiste wenig löslich, scheidet sich zum grössten Theile aus. Nimmt man, anstatt Weingeist, Wasser zur Auflösung des Aetzkalis, so findet zwar dieselbe Zersetzung statt, das Cyankalium bleibt aber gelöst und wird beim Verdunsten der Lösung grösstentheils zersetzt (vgl. unten).

**Eigenschaften des Cyankaliums.**

Also erhalten bildet das Cyankalium ein weisses Salzpulver, welches, wenn vollkommen ausgetrocknet, in 100 Th. 40,00 Cyan (= 41,5 Blausäure) und 60,00 Kalium enthält. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung, bei Luftzutritt verwandelt es sich durch Absorption von Sauerstoff zum Theil in cyansaures Kali (vgl. S. 456). Es ist in Wasser reichlich löslich, sehr wenig in starkem Weingeist; siedender Weingeist von 60 % löst es dagegen ziemlich reichlich auf; beim Erkalten krystallisirt es aus. In wässeriger Lösung ist das Cyankalium sehr leicht zersetzbar, und zwar zunächst je nach der Menge des Wassers mehr oder weniger vollständig in Kaliumoxydhydrat und Cyanwasserstoff, daher die wässerige Lösung auch stark nach Blausäure riecht und sehr giftig wirkt. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung braun unter Bildung von sogenannter Azulminsäure. Wird die Lösung gekocht, so entweicht ein Theil der Cyanwasserstoffsäure als solche, während ein anderer Theil unter dem Einflusse des Alkali's und Theilnahme von Wasser zu Ameisensäure, welche mit dem Alkali sich verbindet, und Ammoniak, das fortgeht, sich umsetzt, nämlich:



$$HCy + 3HO = C^2HO^3 + NH^3.$$

**Cyankalium und Metalllösungen.**

In den Auflösungen der meisten Schwermetalle verursacht die wässerige Lösung des Cyankaliums Niederschläge, welche Verbindungen der respectiven Metalle mit Cyan sind, und mehrentheils durch einen Ueberschuss von Cyankalium wieder gelöst werden, indem in Wasser lösliche Doppelcyanüre (Cyansalze) entstehen. Ueberhaupt ist die Neigung des Cyankaliums, Doppelcyanüre zu bilden, so gross, dass es viele Metalle, so Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, unter Entwickelung von Wasserstoff auflöst, indem der Theil des Kaliums, welcher Cyan an das Metall abgiebt, sich auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, so z. B. $2KCy + HO + Zn = KCy,ZnCy + KO + H$. Andere Metalle lösen sich nur bei Zutritt der Luft, deren Sauerstoff einen Theil des Kaliums oxydirt, so Cadmium, Silber, Gold; noch andere werden nicht gelöst, z. B. Zinn, Blei, Quecksilber und Platin. Auf diesem Verhalten beruht die technische Anwendung des Cyankaliums zur Darstellung von Gold- und Silberlösung behufs der galvanischen Vergoldung, Versilberung u. s. w. Man bedient sich jedoch zu diesen letzteren Zwecken nicht des reinen, in der oben beschriebenen Weise dargestellten Cyankaliums, sondern des weit billigeren, nach dem von Liebig angegebenen Verfahren gewonnenen, cyansaures Kali haltigen Präparats (vgl. § 228). In den Auflösungen der Cyanschwermetalle in Cyankalium lassen sich übrigens die betreffenden Schwermetalle nicht immer in derselben Weise erkennen, wie in den Auflösungen ihrer andern Salze. So werden z. B. Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer unter diesen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium entweder gar nicht oder doch nur sehr unvollkommen gefällt. Silber, Quecksilber und Cadmium dagegen werden gefällt, doch hindert auch hier ein grosses Uebermaass an Cyankalium in manchen Fällen die Zersetzung.

**Verbindungen von Cyankalium mit Cyanschwermetallen.**

**Cyankalium wirkt sehr giftig.**

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums in Kali und Blausäure, unter dem Einflusse des Wassers und noch mehr auch der schwächsten Säuren, macht, dass es, wie schon erwähnt, der reinen Blausäure ähnlich wirkt. Es ist jedoch in keinem Falle geeignet, als Ersatzmittel der Blausäure in der Anwendung als Heil-

mittel zu dienen, indem die sehr concentrirte Form, in welcher es die Blausäure repräsentirt, die durch eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung herbeigeführten Schwankungen im Blausäuregehalt noch weit erheblicher macht, als bei der so verdünnten officinellen Blausäure. Ausserdem ist auch die Dispensation in kleinen Dosen bei der grossen Hygroscopität des Mittels fast unmöglich

Cyankalium wirkt sehr kräftig reducirend.

Als Reagens ist aber das Cyankalium wichtig, indem es auf trockenem Wege fast alle Oxyde und Schwefelverbindungen der Schwermetalle reducirt, während es selbst in cyansaures Kali oder in Schwefelcyankalium verwandelt wird (Rose im Pharm. Centralbl. 1853 und 1854). Am besten eignet sich zu diesen Zwecken das reine Cyankalium.

Dessen Erkennung.

Man erkennt das Cyankalium als solches leicht am Geruch und an der Bildung von Berlinerblau, wenn etwas davon in Wasser gelöst, dann Eisenoxyduloxydlösung und endlich Salzsäure zugesetzt wird.

## 18. Kalium-Eisencyanür.



$$2KCy + FeCy + 3HO = 211{,}4 \text{ (vgl. S. 318).}$$

(Gelbes Cyaneisenkalium, gelbes Blutlaugensalz, fälschlich auch blausaures Kali. *Kalium ferro-cyanatum s. Ferro-Kalium cyanatum, Cyanetum ferroso-kalicum*, irrthümlich auch *Kali borussicum s. zooticum.*)

Entstehung von Blutlaugensalz.

§ 225. Stickstoffhaltige Kohle (Hornkohle, Lederkohle, Blutkohle, Fleischkohle) mit kohlensaurem Kali geglüht, liefert eine Cyankalium haltige Masse (vgl. S. 443). Wird diese mit kaltem Wasser ausgelaugt und die gewonnene Lauge (ehemals Blutlauge, *Lixivium Sanguinis*, genannt) mit Eisenoxydul haltigen Materialien (Magneteisenstein, Spatheisenstein u. s. w.) in Wechselwirkung gesetzt, so findet zwischen einem Theile des Cyankaliums und dem Eisenoxydul eine Wechselwirkung statt: es entsteht Kaliumoxyd und Eisencyanür, welches letztere mit einem andern Theile unverändert gebliebenen Cyankaliums zu einem Doppelcyanür, dem Kalium-Eisencyanür, gewöhnlich Blutlaugensalz genannt, sich vereinigt, und zwar nach folgenden Verhältnissen.



$$3KCy + FeO = KO + 2KCy{,}FeCy.$$

Das Kalium-Eisencyanür scheidet sich beim Eindampfen und Erkaltenlassen der Lauge unter Aufnahme von Krystallwasser in Krystallen aus, während das Kali in der Mutterlauge zurückbleibt.

Dessen Eigenschaften und

Das Blutlaugensalz wird in grosser Menge in eigenen Fabriken bereitet, da es bedeutende Anwendung in mehreren Zweigen der Technik, besonders in der Färberei, findet, und den Chemikern als Material zur Darstellung der meisten übrigen Cyanverbindungen dient. Es bildet citrongelbe, durchscheinende, rechtwinkelige, quadratische Tafeln oder kurze Säulen (viergliederig) mit abgestumpften Ecken und Endkanten, oder aus solchen Krystallen bestehende Aggregate, schmeckt süsslich-bitter, ist geruchlos, verwittert in warmer Luft und wird unter Verlust des Krystallwassers fast farblos; das krystallisirte Salz enthält in 100 Th. 61,96 Cyankalium, 25,28 Eisencyanür und 12,76 Krystallwasser. Es ist in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser (eine Lösung, welche in 100 Th. 19,1 von dem Salze enthält, zeigt bei $16^0$ C. ein spec. Gewicht = 1,1211, H. Schiff), nicht in Weingeist löslich. Wasser zersetzt das in der Verbindung enthaltene Cyankalium nicht, wie solches mit dem reinen Cyan-

kalium der Fall ist, die Lösung enthält demnach keine Blausäure und wirkt nicht giftig. Wird aber die verdünnte wässerige Lösung in einem Destillationsapparate längere Zeit siedend erhalten, so tritt allerdings eine Zersetzung ein; man erhält ein Blausäure haltiges Destillat, und die rückständige Flüssigkeit lässt Eisenoxyd fallen. Viel rascher und reichlicher geht bei gleichzeitiger Anwendung einer Säure die Zersetzung vor sich. Es wird Cyanwasserstoff und gleichzeitig Kaliumoxyd erzeugt, welches letztere an die angewandte Säure tritt. Das gesammte Eisencyanür bleibt in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebenen Antheil des Cyankaliums als ein unlösliches weisses Pulver zurück (vgl. S. 446), das an der Luft allmälig sich blau färbt, indem unter Aufnahme von Sauerstoff eisenoxydhaltiges Berlinerblau entsteht und Blutlaugensalz regenerirt wird. — Concentrirte Schwefelsäure in Uebermaass mit gepulvertem Blutlaugensalz (9 : 1) erhitzt, ruft die Entstehung von Kohlenoxydgas hervor (1 Unze Salz gegen 500 K.-Z. Gas), welches durch Hindurchleiten durch Kalilösung von geringen Mengen es begleitenden Kohlensäure- und Schwefeligsäuregases befreit werden kann. Weniger concentrirte Schwefelsäure veranlasst die Bildung von Ameisensäure (vgl. S. 191 und 449). — Durch Sauerstoff (Bleihyperoxyd und Kali, übermangansaures Kali in angesäuerter Lösung), Chlor, Brom, Iod (unvollständig) wird das Kalium-Eisencyanür in Kalium-Eisencyanid, durch Untersalpetersäure in Nitro-Kalium-Eisencyanid übergeführt. — Mit Kalihydrat gemengt und in einem Probircylinder geschmolzen entwickelt das Blutlaugensalz eine reichliche Menge Ammoniak. Mit Salmiak geschmolzen liefert es als Rückstand Chlorkalium und Eisenoxychlorid. Längere Zeit mit einer wässerigen Lösung von Schwefelkalium gekocht, geht es in Schwefeleisen und Schwefelcyankalium über.

Verhalten zu Säuren

Die Auflösung des Kalium-Eisencyanürs wird durch Gallustinctur, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium nicht verändert und das Eisen darin durch diese Reagentien nicht angezeigt. Dagegen ruft das Kalium-Eisencyanür in den Auflösungen der Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche als Doppel-Cyanüre sich verhalten, in denen das Kalium des Blutlaugensalzes durch das betreffende Schwermetall ganz oder theilweis ersetzt ist, und welche je nach der Art des Metalls verschiedenartig gefärbt sind. Hierauf beruht die Anwendung des Blutlaugensalzes als Reagens, besonders für Eisen- und Kupfersalze. Durch Essigsäure angesäuerte Eiweisslösung wird ebenfalls durch Blutlaugensalz gefällt, und der wohlausgesüsste Niederschlag ist kaliumfrei. — Wird in eine concentrirte wässerige Lösung von Blutlaugensalz Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, so fällt fast alles Kalium-Eisencyanür heraus, während die etwa darin vorhandenen fremden Salze in der Flüssigkeit zurückbleiben. Es könnte daher dieses Verhalten zur Darstellung von reinem Blutlaugensalz aus käuflichem rohen Salze, welches zuweilen bis 14% schwefelsaures Kali enthalten soll, benutzt werden.

Blutlaugensalz als Reagens.

---

Man erkennt das Blutlaugensalz als solches am äussern Ansehen, ferner an dem weissen krystallinischen Niederschlag, welcher beim Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung mit einer ebenfalls gesättigten wässerigen Lösung von saurem weinsauren Natron entsteht, endlich an dem Verhalten gegen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, welche, in der geringsten Menge zu etwas von einer stark verdünnten Lösung des ersteren zugesetzt, darin sogleich einen tief blauen Niederschlag hervorruft. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Wasser und dem nicht Getrübtwerden der stark verdünnten Lösung beim Zusatz von aufgelöstem Chlorbaryum — das Gegentheil würde auf eingemengtes schwefelsaures Kali hinweisen. Um das Vorhandensein von Chloralkalimetallen zu erkennen, vermengt man etwa 1 Grm. von dem entwässerten Salze

Erkennung und Prüfung des Blutlaugensalzes.

mit dem dreifachen Gewichte fein zerriebenen geschmolzenen chlorfreien salpetersauren Ammons, trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein bis nahe zum Glühen erhitztes Schälchen von Eisenblech ein, lässt dann erkalten, nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit reiner Salpetersäure und prüft nun mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd. — Auf das oben erwähnte Verhalten zu übermangansaurem Kali bei Gegenwart freier Säure hat De Haen eine maassanalytische Prüfungsmethode des gelben Blutlaugensalzes des Handels gegründet (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 90, S. 160, ferner Handb. etc. S. 220).

---

Wasserstoff-Eisencyanür. Das Kalium im Kalium-Eisencyanür kann durch Wasserstoff ersetzt werden, so z. B. wenn man eine kalt gesättigte wässerige Lösung desselben mit dem gleichen Volum concentrirtester Salzsäure langsam vermischt, so dass keine Erwärmung stattfindet. Es entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und ein rein weisser Niederschlag von Wasserstoff-Eisencyanür, welches in der überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit kaum löslich ist, nämlich:



$$2\,KCy,FeCy\,3HO + x(HCl + Aq.) = 2\,KCl + 2\,HCy, FeCy.$$

Man kann den Niederschlag in einen Verdrängungstrichter bringen, abtropfen lassen, durch Uebergiessen mit Salzsäure die chlorkaliumhaltige Flüssigkeit verdrängen, dann in Weingeist lösen und durch Aether, worin das Wasserstoff-Eisencyanür unlöslich ist, daraus wieder niederschlagen. Es kann auch durch Verdunsten der weingeistigen Lösung oder durch Vermischen derselben mit Aether krystallinisch erhalten werden; es giebt mit luftfreiem Wasser eine farb- und geruchlose Auflösung von reinem, angenehm saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, ist nicht giftig, löst kohlensaure Salze unter Aufbrausen und verhält sich in Allem wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säure. Dieses merkwürdige Verhalten hat zu verschiedenen Ansichten über die chemische Constitution dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret, der Entdecker desselben, betrachtet ihn als eine Säure eigener Art, zu deren Bestandtheilen Eisen gehöre, und welche demzufolge Eisenblausäure genannt wurde. Liebig betrachtet ihn nach Gay-Lussac's Vorgang als eine den sogenannten Wasserstoffsäuren analoge Säure, deren säurendes Princip von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radical ausgemacht werde, welches er Ferro-Cyan nennt und durch das Symbol $Cfy = Cy^3Fe$ darstellt. Die Eisenblausäure wäre demnach Ferrocyanwasserstoff $= H^2Cfy$, das Blutlaugensalz Ferrocyankalium oder Kaliumferrocyanür $= K^2Cfy$. Die moderne Chemie betrachtet das Ferrocyan, welches übrigens noch nicht isolirt dargestellt ist, als ein vierwerthiges Radical, dessen Molecül, $Cfy = 212$, 6 Molecüle Cyan und 1 Doppelatom Eisen (56) einschliesst. Der Ferrocyanwasserstoff oder die Eisenblausäure wäre demnach $CfyH^4$, das krystallisirte Ferrocyankalium oder gelbe Blutlaugensalz $CfyK^4 + 3H^2O = 422{,}8$. — Die Ansicht, nach welcher die in Rede stehenden Verbindungen als Doppel-Cyanverbindungen, analog den Sauerstoffsäurehydraten und Sauerstoffsalzen, den Doppel-Fluorverbindungen u. a., betrachtet werden, ist die von Berzelius in seinem Lehrbuche angenommene.

## 19. Kalium-Eisencyanid.

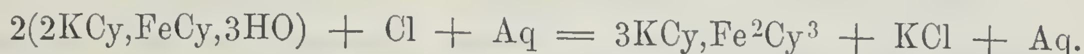


$3KCy,Fe^2Cy^3 = 329{,}36$ (vgl. S. 520).

(*Ferro-Kalium cyanatum rubrum. Cyanetum ferrico-kalicum.*)

Rothes Blutlaugensalz. § 226. Im Kalium-Eisencyanür (gelbes Blutlaugensalz) ist das Eisen mit der geringsten Menge Cyan, die es aufzunehmen vermag, verbunden, d. h. es ist darin, wie auch der Name ausdrückt, als Eisencyanür enthalten. Auf verschiedene Weise kann aber dem Cyankalium im Kalium-Eisencyanür $^1/_4$ des darin enthaltenen Kaliums entzogen werden, dessen

Cyan, dabei auf das Eisencyanür übergehend, es in Eisencyanid verwandelt, welches mit dem unzersetzt zurückgebliebenen Cyankalium in Verbindung bleibt und so das obige Salz, das auch unter dem Namen Gmelin's rothes Blutlaugensalz oder auch rothes Blutlaugensalz schlechthin bekannt ist, erzeugt. Als Kalium entziehendes Agens wird gewöhnlich Chlor angewandt, nämlich



$$2(2KCy,FeCy,3HO) + Cl + Aq = 3KCy,Fe^2Cy^3 + KCl + Aq.$$

Das Krystallwasser des gelben Blutlaugensalzes wird frei und mengt sich dem Auflösungswasser bei. — Zur Ausführung dieser Operation verfährt man folgendermaassen:

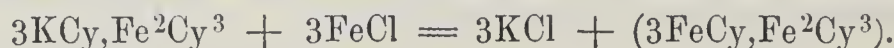
Dessen Bereitung.

Eine beliebige Menge gelbes Blutlaugensalz wird in dem 10fachen Gewichte Wasser gelöst, die Lösung in ein mehr hohes als weites Gefäss gegossen und das mittelst rothem chromsaurem Kali und roher concentrirter Salzsäure entwickelte Chlorgas (vgl. S. 130) langsam und unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe eingeleitet, bis ein mittelst des Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen verdünnter chlorürfreier Eisenchloridlösung keine blaue Reaction veranlasst. Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich ist, bedürfen zweimal 211,4 Gewichtstheile krystallisirtes Kalium-Eisencyanür zu solchem Erfolge 35,5 Gewichtstheile Chlor, und diese werden mittelst 50 Gewichtstheile rothen chromsauren Kalis und 270 Gewichtstheile Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht geliefert. Weil man es aber nicht umgehen kann, dass ein Theil des Chlors unabsorbirt entweiche, so wird es immer nothwendig sein, die beiden letzteren Materialien in etwas grösserem Verhältniss anzuwenden, wiewohl man anderseits nicht minder auch darauf Acht zu geben hat, nicht länger Chlorgas einzuleiten, als zu der bezweckten Unwandlung nothwendig, gegenfalls das überschüssige Chlor eine weitergehende Zersetzung veranlasst. Aus diesem Grunde darf auch das Einströmen des Chlorgases nur langsam stattfinden, ausserdem muss auch fortdauernd gerührt und gegen das Ende häufig geprüft werden. Die dunkelbraungelbe Flüssigkeit wird nun in eine Porcellanschaale gegossen, rasch so weit concentrirt, bis das Ganze dem dreifachen Gewichte des angewandten gelben Blutlaugensalzes entspricht, darauf mit etwas verdünnter Kalilauge behutsam, um einen Ueberschuss zu vermeiden, versetzt, erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird dann weiter im Wasserbade bis zur Bildung von Krystallen abgedampft und darauf im Wasserbade selbst langsam erkalten gelassen. Die Krystalle werden in einem Trichter gesammelt und gut abtropfen gelassen. Sollte eine abgenommene und in Wasser gelöste kleine Probe derselben beim Zusammenbringen mit verdünnter Eisenchloridlösung eine blaue Reaction veranlassen, so müssen dieselben durch abermaliges Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden.

Dessen Eigenschaften.

Das Kalium-Eisencyanid bildet wasserleere, starkglänzende, gelbrothe Prismen oder tiefrothe Tafeln (2- und 2-gliedrig), ist in Wasser sehr löslich, wenig in Weingeist, doch wird eine in dem Verhältnisse von 1 : 20 bereitete wässerige Lösung beim Eintröpfeln in höchstrectificirten Weingeist nicht getrübt. Die concentrirte Lösung hat eine tiefbraungelbe, die verdünnte eine mehr citrongelbe Farbe, schmeckt schwach zusammenziehend und salzig, wirkt nicht giftig; Schwefelwasserstoffgas ruft darin die Bildung von Kalium-Eisencyanür und Wasserstoff-Eisencyanür hervor unter Abscheidung von Schwefel. Sie ruft in den Lösungen der Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, welche Verbindungen sind, in denen das Kalium des Kalium-Eisencyanids durch das betreffende Metall mehr oder weniger vollständig ersetzt ist. Ganz besonders wird aber dieselbe als Reagens für Eisenoxydulsalze und diesen entsprechende lösliche Eisenverbindungen benutzt. Es bringt nämlich eine Auflösung von rothem

Blutlaugensalz in Lösungen von Eisenoxydul, Eisenchlorür und dgl., auch wenn nur die kleinste Spur davon vorhanden ist, eine blaue Färbung und mit der Zeit einen blauen Niederschlag hervor, welcher dem gewöhnlichen Berlinerblau ähnlich Eisencyanür-Cyanid ist, aber von verschiedener quantitativer Zusammensetzung, nämlich:



$$3KCy,Fe^2Cy^3 + 3FeCl = 3KCl + (3FeCy,Fe^2Cy^3).$$

Turnbull's Blau. Diese Verbindung ist unter dem Namen Turnbull's Blau bekannt. In Lösungen von Eisenoxyd und Eisenchlorid, welche frei sind von jeder Spur Eisenoxydul oder Eisenchlorür, findet keine solche Reaction statt. wofern das Präparat selbst oder dessen Lösung frei ist von jeder Spur des gelben Salzes, welches in letzterer unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen sich leicht erzeugt, daher auch die als Reagens vorräthige Auflösung des Salzes gegen solche Einwirkung geschützt aufbewahrt werden muss. — Das Kalium-Eisencyanid wirkt in Verbindung mit kaustischem Kali als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird dabei selbst in Kalium-Eisencyanür übergeführt, so scheidet es z. B. aus einer alkalischen Bleioxydlösung Bleihyperoxyd ab, nämlich:



$$3KCy,Fe^2Cy^3 + KO + PbO = 2(2KCy,FeCy) + PbO^2.$$

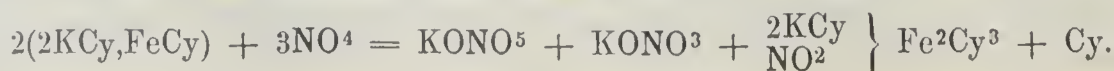
Eine ähnliche Reduction erleidet das Kalium-Eisencyanid durch nascirenden Wasserstoff, so wenn in die wässerige Lösung desselben Natriumamalgam eingetragen wird. Es beruht hierauf ein Verfahren zur quantitativen Prüfung der Handelswaare (vgl. Handb. etc. S. 221).

---

Wasserstoff-Eisencyanid. Auch im rothen Blutlaugensalz kann das Kalium durch Wasserstoff ersetzt und hierdurch eine dem Wasserstoff-Eisencyanür analoge Verbindung, das Wasserstoff-Eisencyanid = $3HCy,Fe^2Cy^3$, erhalten werden. Sie ist in rothgelben Krystallen krystallisirbar, daher der Name rothe Eisenblausäure, in Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung schmeckt säuerlich-herb, röthet Lackmus, zuletzt kohlensaure und andere Salze. Die S. 518 erwähnte Ansicht von der chemischen Constitution der farblosen Eisenblausäure auch auf diesen Körper übertragend, betrachtet Liebig denselben ebenfalls als eine besondere Säure, deren gesäuerte Grundlage Wasserstoff, das säuernde Princip aber ein aus multiplen Aequivalenten von Cyan und Eisen bestehendes Radical ist, welches er Ferridcyan nennt und durch $Cyf = Cy^6Fe^2$ bezeichnet. Die rothe Eisenblausäure wäre demnach Ferridcyan-Wasserstoff = $H^3Cyf$ oder $H^3(Cy^6Fe^2)$, das rothe Blutlaugensalz Ferridcyankalium oder Kalium-Ferridcyanid = $K^3Cyf$ oder $K^3(Cy^6Fe^2)$. — Nach den modernen Anschauungen ist Ferridcyan ein sechswerthiges Radical, in dessen Molecül (Cfdy oder auch Cfiy) 12 Molecüle Cyan und 2 Doppelatome Eisen enthalten sind; der Ferridcyanwasserstoff oder die rothe Eisenblausäure ist demnach $CfdyH^6$, das Ferridcyankalium oder rothes Blutlaugensalz $CfdyK^6$ = 658,72.

---

Nitro-Kalium-Eisencyanid. § 227. Nitro-Kalium-Eisencyanid. Wird in eine Lösung von Kalium-Eisencyanür das Gas, welches bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärkemehl (vgl. S. 381) sich entwickelt und im Wesentlichen aus salpetersaurer salpeteriger Säure (Untersalpetersäure) besteht, eingeleitet, so geht zwischen den aufeinanderwirkenden Stoffen eine eigenthümliche Reaction vor sich. Das Cyankalium wird zum Theil zersetzt, es entsteht salpetersaures und salpeterigsaures Kaliumoxyd, während das Cyan das Eisencyanür in Eisencyanid überführt, zum Theil aber auch gasförmig entweicht, nämlich:



$$2(2KCy,FeCy) + 3NO^4 = KONO^5 + KONO^3 + \left.\begin{matrix}2KCy\\NO^2\end{matrix}\right\} Fe^2Cy^3 + Cy.$$

Das erzeugte Eisencyanid geht also mit dem unzersetzt gebliebenen Cyankalium und dem aus der Zersetzung der salpeterigen Säure hervorgegangenen Stickoxyd eine eigenthümliche Verbindung ein, deren Zusammensetzung der empirischen Formel 2K, 2Fe, 5Cy, $NO^2$ entspricht, d. h. es ist Kalium-Eisencyanid, worin $\frac{1}{3}$ des Cyankaliums durch Stickoxyd ersetzt ist, nämlich $\left.\begin{matrix}2KCy\\NO^2\end{matrix}\right\}Fe^2Cy^3$, also Nitro-Kalium-Eisencyanid. Nebenbei entstehen in Folge secundärer Reactionen noch anderweitige Nebenproducte, auch enthält die Flüssigkeit freie Salpetersäure. Um den entstandenen neuen Körper zu isoliren, wird die Mischung, sobald die Einwirkung so weit gediehen ist, dass Eisenvitriollösung darin keinen blauen, sondern einen dunkelgrünen Niederschlag hervorbringt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, und filtrirt. Das rubinrothe Filtrat wird durch Verdunstung concentrirt und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Die erste Krystallisation besteht fast nur aus salpetersaurem Kali, die zweite ist ein Gemenge aus diesem und aus dunkelrothen schiefen Säulen von Nitro-Kalium-Eisencyanid. Dieser letztere Körper ist übrigens wegen seiner grossen Löslichkeit sehr schwierig rein und schön krystallisirt zu erhalten. Minder löslich und leichter krystallisirbar ist die Natriumverbindung, welche leicht erhalten wird, wenn im Obigen zur Neutralisation der salpetersäurehaltigen Mischung, anstatt kohlensauren Kalis, kohlensaures Natron genommen wird. — Das Nitro-Natrium-Eisencyanid bildet rubinrothe zum rhombischen Systeme gehörige Krystalle, welche 4 Aeq. Krystallwasser enthalten, deren Zusammensetzung demnach der Formel $\left.\begin{matrix}2NaCy\\NO^2\end{matrix}\right\}Fe^2Cy^3 + 4HO$ entspricht. Es ist ein treffliches Reagens für Schwefelalkalimetalle, deren Lösung in Wasser auch bei grösster Verdünnung dadurch prachtvoll violettblau gefärbt wird, ebenso auch für Schwefelwasserstoff nach vorgängigem Zusatze von etwas freiem Alkali zu der zu prüfenden Flüssigkeit.

Nitro-Natrium-Eisencyanid

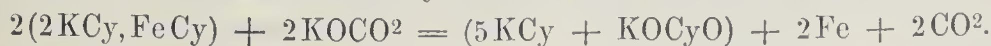
Das Alkalimetall in den Nitro-Eisencyanidverbindungen, von Playfair, dem Entdecker derselben, Nitroprusside genannt, kann durch Wasserstoff ersetzt werden, so z. B., wenn der Niederschlag, welchen man beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid erhält, vorsichtig durch eine äquivalente Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Man erhält eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit, welche, unter der Luftpumpe verdunstet, leicht zerfliessliche, dunkelrothe, schiefe Prismen liefert. Diese sind Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid (Nitroprussidwasserstoffsäure) $= \left.\begin{matrix}2HCy\\NO^2\end{matrix}\right\}Fe^2Cy^3 + 2HO$. Es ist sehr leicht zersetzbar. — Durch Glühen mit Salmiak werden die Nitroprussidalkalimetallverbindungen leicht und vollständig zersetzt unter Zurücklassung von Chloralkalimetall und basischem Chloreisen.

Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid.

---

§ 228. Liebig's Cyankalium. Wird vollkommen entwässertes Kalium-Eisencyanür, durch gelindes Erwärmen des feingepulverten Salzes in einer flachen eisernen Schaale, bis es den achten Theil an Gewicht verloren, gewonnen, in einem eisernen Tiegel bei Rothglühhitze geschmolzen, so wird das Eisencyanür in Stickstoff, welcher gasförmig entweicht, und Kohlenstoffeisen, welches in dem unzersetzt bleibenden feuerig-flüssigen Cyankalium sich zu Boden setzt, zerlegt. Wird das entwässerte Blutlaugensalz zuvor mit $^3/_8$ trockenem kohlensauren Kali gemengt und dann geschmolzen, so findet zwischen dem Kali des kohlensauren Kalis und dem Eisencyanür eine Wechselwirkung statt; das Eisen wird reducirt und das Kali in Cyankalium und cyansaures Kali verwandelt, nämlich:

Liebig's Cyankalium



$$2(2KCy, FeCy) + 2KOCO^2 = (5KCy + KOCyO) + 2Fe + 2CO^2.$$

Die Kohlensäure entweicht theils unzersetzt, theils wird sie unter Bildung noch eines Theils cyansauren Kalis zu Kohlenoxyd reducirt. Das Endresultat des Processes ist also ein geschmolzenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali und metallischem Eisen, das in feinzertheiltem Zustande in der feuerig-flüssigen Masse schwimmt und, wenn die Gasentwickelung (Kohlensäure und Kohlenoxydgas) aufgehört, in Folge seiner Schwere zu Boden fällt. Die von dem abgelager-

ten Eisen in ein Gefäss aus polirtem Eisen abgegossene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen weissen Masse, welche eben das ist, was gewöhnlich Liebig's Cyankalium genannt und anstatt des reinen Cyankaliums in der Technik benutzt wird (vgl. S. 515). Nicht selten ist aber der Gehalt dieses Cyankaliums an cyansaurem Kali*) übermässig gross, der Gehalt an Cyankalium und dem gemäss dessen technische Wirksamkeit in dem Maasse sehr gering. Um dieses zu ermitteln, befolgt man am zweckmässigsten das von v. Liebig zur quantitativen Prüfung der verdünnten Blausäure empfohlene Verfahren (vgl. S. 447. c.). Man löst 10 Decigrm. von dem Präparate in 50 Grm. Wasser auf und setzt von der titrirten Silberlösung (6,3 Silbersalz in 100 enthaltend) zu, bis eine dauernde Trübung eintritt. 100 Decigrm. von der Silberlösung entsprechen 4,82 Decigrm. Cyankalium.

*) Das feuerig-flüssige Cyankalium absorbirt nämlich mit grosser Begierde Sauerstoff aus der umgebenden Luft. Je länger es daher in solchem feuerig-flüssigen Zustande sich befunden, desto grösser ist der Gehalt an cyansaurem Kali. Nimmt man, nach R. Wagner's Angabe, anstatt kohlensaurem Kali auf 8 Th. entwässerten Blutlaugensalzes 2 Th. entwässertes kohlensaures Natron, so geht die Schmelzung viel leichter vor sich, die Masse wird viel dünnflüssiger, das reducirte Eisen setzt sich besser ab, die Operation erfordert eine viel kürzere Zeitdauer, und die Menge des sich bildenden cyansauren Salzes ist eine weit geringere. Die Schmelzung kann in einem Chamott-Tiegel ausgeführt werden, der inwendig mit Kreide ausgestrichen ist.

---

§ 229. Schwefelcyan = $CyS^2$ oder Rhodan = $C^2NS^2$ oder CNS, wenn C = 12 und S = 32. Cyankalium sowohl auf trockenem als auf nassem Wege mit Schwefel oder Schwefelalkalimetallen in Wechselwirkung gesetzt, nimmt Schwefel auf und verwandelt sich in eine Verbindung von Kalium mit einem neuen, aus den Elementen des Cyan und Schwefel bestehenden Radical, welches

Rhodan.

daher auch Schwefelcyan genannt wurde, später aber von Berzelius: Rhodan genannt worden ist, von ῥόδιος, roth, weil es mit Eisen eine tiefrothe Verbindung giebt. Die elementare Zusammensetzung dieses Radicals entspricht den durch die obigen Formeln ausgedrückten Verhältnissen. Sein Aequivalent ist demnach = 58 = Rh. In isolirtem Zustande ist das Rhodan bis dahin noch nicht bekannt, es ist aber als Bestandtheil des gelben Senfs und des ätherischen Senföls (vgl. unten) von pharmaceutischem Interesse.

Gewinnung von Rhodankalium.

Das Rhodankalium wird mehrfach als Reagens benutzt. Man bereitet es, nach v. Liebig, am zweckmässigsten folgendermaassen: 53 Th. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz werden fein gepulvert, darauf in einer tarirten eisernen Schaale über gelindem Feuer unter fortdauerndem Umrühren so lange erhitzt, bis alles Krystallwasser (7 Gewichtstheile) entwichen ist, darauf 17 Th. staubig trockenes kohlensaures Kali und 32 Th. gepulverter Schwefel zugemischt und die Mischung in einem hessischen Tiegel bis zum völligen Fliessen erhitzt und dabei erhalten, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und zu etwas von einer verdünnten Eisenchloridlösung zugesetzt, diese nicht grün, sondern blutroth färbt. Die feuerig-flüssige Masse wird dann ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und mit starkem Weingeist ausgekocht, um das erzeugte Rhodankalium, welches in heissem Weingeist löslich ist, von den in letzterm unlöslichen Beimengungen (Schwefeleisen u. s. w.) zu trennen. Die weingeistige Abkochung wird siedendheiss filtrirt, erkalten gelassen, mit der von dem herauskrystallisirten Salz abgegossenen Flüssigkeit das Auskochen des Rückstandes wiederholt und damit unter zuweiligem Ersatze des verdunsteten Weingeistes fortgefahren, so lange als die Flüssigkeit beim Erkalten noch Krystalle absetzt. Zuletzt wird die Mutterlauge durch Abdestilliren aus einem gläsernen Destillirapparate (Fig. 46 S. 70) concentrirt und durch Erkaltenlassen abermals eine neue Portion Krystalle gewonnen. Diese werden gut abtropfen gelassen und zwischen weissem Fliesspapier an einem warmen Orte vollends ausgetrocknet.

Das Rhodankalium krystallisirt in wasserleeren, farblosen, langen gestreiften Prismen oder Nadeln, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $KC^2NS^2$ ausgedrückt wird, also cyansaures Kali, dessen Sauerstoff durch Schwefel

substituirt ist. Doch kann es verschiedener Verhältnisse wegen nicht wohl als Schwefelsalz = $KS, C^2NS$ betrachtet werden; es ist vielmehr eine binäre Verbindung aus Kalium und einem dreifach zusammengesetzten Oxygenoide, und dessen rationelle Formel folglich = KRh (= CNS,K, wenn C = 12 und S = 32). Es ist unter sehr starker Abkühlung (bei gleichen Theilen Rhodankalium und Wasser um 39° C.) sehr leicht in Wasser löslich, zerfliesst sogar in feuchter Luft. Die Lösung schmeckt scharf, kühlend, dem Salpeter ähnlich, färbt durch Alkalien fällbare Eisenoxydlösungen blutroth durch Bildung von Eisenrhodanid; die Färbung wird durch nachherigen Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben (Unterschied von essigsaurer und ameisensaurer Eisenoxydlösung). Eisenoxydullösung zeigt keine Reaction. — Kupferoxydullösung wird dadurch weiss, Kupferoxydlösung schwarz gefällt, doch geht letzterer Niederschlag bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von schwefeliger oder unterphosphoriger Säure rasch in Weiss über. Der weisse Niederschlag ist Kupferrhodanür ($Cu^2Rh$ = 121,4) und dient zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. — Wird zu einer wässerigen Lösung von Rhodankalium aufgelöstes chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure zugefügt, so nimmt die Mischung nach einiger Zeit eine bläulich-violette Färbung an, in Folge stattgefundener Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd (Unterschied von der Meconsäure, welche Eisenoxydlösung ebenfalls tiefroth färbt, auf Chromsäure aber keine reducirende Wirkung ausübt). — Beim Erhitzen eines Gemenges aus Rhodankalium und Salmiak wird der Kaliumgehalt des ersteren sehr leicht und vollständig in Chlorkalium übergeführt, und gleichzeitig entsteht, wenn die Temperatur nicht zu hoch war, eine in Wasser unlösliche, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ($C^{12}H^9N^{11}$) bestehende Substanz, welche Melam genannt worden. Das Schwefel entweicht in der Form von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Das Melam giebt unter Einwirkung von verdünnter Kalilauge zur Entstehung von drei Stickstoffbasen Veranlassung, welche die Namen Melamin, Ammelin und Ammelid erhalten haben. — Rhodankalium mit Kalihydrat geschmolzen giebt Ammoniak und Schwefelkalium. Dessen Eigenschaften.

Wird Rhodankalium in einem passenden Destillirapparate mit einer conc. Lösung von Phosphorsäure behandelt, so findet unter Mitwirkung des Wassers eine Zersetzung statt: es entsteht phosphorsaures Kali, während das Rhodan im Momente des Freiwerdens mit dem Wasserstoff des zersetzten Wassers zu Rhodanwasserstoff, HRh, sich vereinigt, welcher in Verbindung mit Wasser in die Vorlage in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und stechend saurem Geruche überdestillirt. Man nannte diese Säure ehemals Schwefelblausäure und auch durch Zusammenziehung der aus dem Griechischen entlehnten Benennungen ihrer Elementarbestandtheile Anthrazothionsäure. Sie findet sich im gelben Senfe fertig gebildet vor, jedoch nicht frei, sondern in Verbindung mit Sinapin, welche Verbindung gewöhnlich Sulfosinapisin genannt wird (vgl. S. 242). — Lässt man Rhodankalium in verschlossenem Gefässe auf Allyiodür ($C^6H^5,I$) einwirken, so geht ersteres in Iodkalium, letzteres in Allylrhodandür über, welches mit ätherischem Senföl identisch ist (vgl. S. 241). — Rhodankalium und schwefelsaures Ammon in dem Verhältnisse von 5 : 4 mit wenigem Wasser zusammengebracht, setzen sich in schwefelsaures Kali und Rhodanammonium um, welche mittelst starken Weingeistes leicht von einander getrennt werden können. Das Rhodanammonium ist krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich, schmilzt bei nahehin + 145° C. und giebt bei weiterer Erhitzung zur Entstehung mannigfaltiger Zersetzungsproducte (Mellan, Mellen, Polien, Glaucen u. s. w.) Veranlassung. Rhodanwasserstoff.

## 16. Natrium.

Na = 23.

§ 230. Das Natrium oder Sodium ist die metallische Grundlage des Natrons (bei den Engländern *Soda*, bei den Franzosen *Soude* genannt) oder Natriumoxyds, daher die obigen Namen. Es wurde zuerst von H. Vorkommen des Natriums.

Davy gleichzeitig mit dem Kalium und auf demselben Wege isolirt dargestellt. Es findet sich im Mineralreiche häufig vor, so besonders als Oxyd mit Sauerstoffsäuren (Kieselsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure), als Fluorid mit Fluoralumium verbunden (vgl. § 232), in grösster Menge aber in Verbindung mit Chlor als Chlornatrium oder Kochsalz, theils Gebirge bildend (Steinsalz), theils im Quellwasser (Soolsalz), theils im Meerwasser (Seesalz) gelöst. Das Chlornatrium wird zunächst in Cylindern aus Gusseisen oder auch auf dem Flammenheerde mittelst Schwefelsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natriumoxyd verwandelt und letzteres darauf durch Behandlung mit Kohle und kohlensaurem Kalk im Flammenofen in kohlensaures Natriumoxyd übergeführt, wobei der Kalk zu Schwefelcalcium (CaS) wird und gleichzeitig auch Kohlensäure und Kohlenoxyd gasförmig entweichen. Die Bildung von Calciumoxysulfuret findet, früheren Annahmen entgegen, nicht statt (Scheurer-Kästner).

Das kohlensaure Natron wird durch Auslaugen der gepulverten Masse mit Wasser von dem unlöslichen Schwefelcalcium getrennt, die Lauge durch Einkochen concentrirt, dann entweder durch Erkaltenlassen zum Krystallisiren gebracht, oder es wird das während des Einkochens sich abscheidende Salz ($NaOCO^2HO$), in dem Maasse als es sich abscheidet, herausgekrückt und endlich im Flammenofen vollends ausgetrocknet. Die Krystalle ($CaOCO^210HO$) führen im Handel den Namen krystallisirte, das letztere calcinirte Soda. Die erstere enthält weit weniger fremde salzige Gemengtheile als die letztere, dagegen aber mehr als 63 % Wasser, wodurch die Verpackungs- und Transportkosten bedeutend vermehrt werden. — Behufs der Gewinnung von Natrium wird reines kohlensaures Natron durch Erhitzen entwässert, darauf mit Kohlenpulver innig gemengt in einem eisernen Destillationsapparate wie bei der Kaliumbereitung behandelt. Durch Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Kohle und einen Zusatz von Kreide, um einen nur teigigen Zustand der schmelzenden Masse zu bewirken (717 Gewichtstheile trockenes kohlensaures Natron, 175 Kohle, 108 Kreide), wird der Reductionsprocess ausserordentlich begünstigt und man erhält nach Sainte-Claire Deville von obigen Mengen 300 Natrium bei Temperaturen, die kaum so hoch liegen als diejenigen, bei denen das Zink aus seinen Erzen reducirt und destillirt wird, und wobei kein Kohlenoxyd-Natrium entsteht.

Gewinnung und Eigenschaften des Natriums.

Das Natrium ist geschmeidiger und weisser als Kalium, spec. Gew. = 0,972, Schmelzpunkt sehr nahe bei + 96° C.*), verdampft in Rothglühhitze, zersetzt kaltes Wasser ohne Feuererscheinung; diese tritt aber ein, wenn das Wasser vorher etwas erwärmt worden, und zwar ist die Flamme des verbrennenden Wasserstoffgases, innerhalb dessen Natriumdampf diffundirt ist, gelb, während sie beim Kalium violett erscheint. In dem Wasser ist nun Natriumoxydhydrat enthalten. Beim Verbrennen in einem Uebermaasse von trockenem Sauerstoffgase entsteht Natriumhyperoxyd = $NaO^2$.

*) Eine Legirung aus Natrium und dem mehrfachen Gewichte Kalium ist noch bei 0° flüssig, während dagegen eine Legirung (Amalgam) aus Natrium mit dem Vielfachen an Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur starr ist. Ein Amalgam der letztern Art wird häufig als kräftiges Reductionsmittel auf nassem Wege benutzt, so z. B. zur Erkennung von Chloroform, von Nitrophenyl u. s. w., und kann zu solchem Zwecke leicht in nachstehender Weise bereitet

werden: Man giebt in ein trockenes Kelchglas mit ovalem concaven Boden ein zuvor mit Fliesspapier abgetrocknetes Stückchen Natrium von der Grösse einer Erbse, dann dem Volum nach nahehin das Dreifache an trockenem Quecksilber, bedeckt das Glas mit einem Stücke Kartenblatt, durch welches ein massiver Glasstab durchgesteckt ist, und knetet mit diesem beide Metalle zusammen. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich. In einem trockenen mit paraffingetränktem Korke verschlossenen Glase kann das Amalgam lange Zeit aufbewahrt werden.

§ 231. Das Natriumoxyd (NaO), auch Natron genannt, ist eine fast eben so starke Base als das Kali und bildet die Grundlage der Natriumsauerstoffsalze, welchen die Natriumhaloidsalze (Chlornatrium, Bromnatrium u. s. w.) entsprechen. Die Natriumsalze sind bei farbloser Säure farblos, feuerbeständig, wenn die Säure nicht leicht zersetzbar ist. Sie haben viel mehr Neigung grosse Mengen Krystallwasser aufzunehmen und verwitternde Salze zu bilden, als die entsprechenden Kaliumsalze. Sie sind fast alle in Wasser reichlich löslich. Die Lösung wird weder durch Aetznatron, noch durch kohlensaures Natron (Unterschied von den übrigen fixen Basen, Kali und dessen Analoga ausgenommen), noch endlich nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure durch Platinchlorid (Unterschied von den Salzen der übrigen Alkalimetalle, besonders Kalium- und Ammoniumsalzen) gefällt, weil das dem wenig löslichen Kalium-Platinchlorid entsprechende Natrium-Platinchlorid sehr löslich ist, und natürlicherweise auch nicht durch eine Lösung von saurem weinsauren Natron (Unterschied von den Kaliumsalzen). Die nicht allzu verdünnte Lösung wird allein gefällt durch aufgelöstes metantimonsaures Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure, und es zeigt sich der letztere Niederschlag (Kiesel-Fluornatrium), unter dem Mikroskop betrachtet, als aus sechsseitigen Krystallen bestehend, während der unter ähnlichen Verhältnissen entstehende Kaliumniederschlag amorph erscheint. — Auf Platindraht in der Löthrohrflamme erhitzt, färben die Natriumsalze diese gelb, auch hebt viel Kaliumsalz diese Färbung nicht auf, dagegen verdeckt die gelbe Flamme des Natriums die des Kaliums und macht die des Lithiums orangeroth. — Das Spectrum der Flamme, in welche man etwas Natriumsalz gebracht hat, zeigt eine helle gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt.

Verhalten und Erkennung der Natronsalze.

Die quantitative Bestimmung des Natrons (NaO = 31) geschieht gewöhnlich in der Form von schwefelsaurem Salz ($NaOSO^3$ = 71), folglich: $\frac{71}{31} = 2{,}29$ als Divisor jedweder Quantität gewonnenen schwefelsauren Natrons, um die entsprechende Menge Natron kennen zu lernen.

Quantitative Bestimmung des Natrons.

---

Pharmaceutisch angewandte Natriumverbindungen sind folgende:

## 1. Natriumoxydhydrat.

NaOHO oder (wenn O = 16) NaHO = 40.

(Natronhydrat, Aetznatron. *Hydras natricus, Natrum hydricum s. causticum.*)

§ 232. Das Aetznatron wird aus dem kohlensauren Natron in ähnlicher Weise wie Aetzkali aus dem kohlensauren Kali bereitet, indem man für 1 Theil des letzteren Salzes 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron anwendet. Der Vorgang ist genau derselbe. Die bis zu einem specif. Gew. = 1,334 bei + 15° C. eingekochte Lauge enthält noch 24 % Natron oder 31 % Natronhydrat aufgelöst und führt den Namen *Natrum hydricum solutum* (*Liquor Natri caustici s. hydrici*). In dieser Form allein ist das Aetznatron, dessen chemisches Verhalten im Allgemeinen dem des Aetzkalis gleicht, officinell.

Aetznatron.

Aetznatronlauge.

Diese Aetznatronlauge ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche von der Aetzkaliflüssigkeit wesentlich darin sich unterscheidet, dass sie in mit der achtfachen Wassermenge bereitete Weinsäurelösung eingetragen, so dass die Säure noch stark verwaltend bleibt, keinen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Durch Einkochen in einer silbernen Schaale kann daraus das feste Aetznatron (*Natrum hydricum s. causticum siccum*) gewonnen werden.

Natron-Kalk.

In der Form von Natron-Kalk, eines innigen Gemenges aus Natronhydrat und Kalk, wird das Natronhydrat als pyrochemisches Reagens zur Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs (S. 370), zur Prüfung auf Ammoniak (S. 385) und Quecksilber benutzt. Man stellt das Präparat zu diesen Zwecken folgendermaassen dar: 2 Th. frisch gebrannten Kalks werden in einem eisernen Kessel mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gelöscht, darauf 3 Th. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. zugefügt und das Ganze unter Umrühren zur Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einen hessischen Tiegel gefüllt, einige Zeit in schwachem Glühen erhalten, darauf zu ziemlich feinem Pulver zerrieben und in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

## 2. Einfach-kohlensaures Natron.


$NaO\,CO^2 = 53$. $NaO\,CO^2 10\,Aq. = 143$.


oder (wenn $C = 12$ und $O = 16$) $CO^3Na^2 = 106$. $CO^3Na^2 + 10H^2O = 246$.

(*Natrum carbonicum. Carbonas natricus.*)

Kohlensaures Natron.

§ 233. Kohlensaures Natron kommt natürlich vor, aber keinesweges in der den Bedürfnissen entsprechenden Menge. Hauptsächlich wird es aus Chlornatrium (Kochsalz) nach vorgängiger Verwandlung desselben in schwefelsaures Natron erzeugt (Leblanc's Verfahren vgl. S. 521*)); gegenwärtig wird aber auch eine grosse Menge sehr reines kohlensaures Natron aus Kryolith producirt. Dieses in Grönland massig vorkommende Mineral ist eine Verbindung aus Fluornatrium und Fluoralumium (= $3NaFl,Al^2Fl^3$). Gemahlen und mit gebranntem Kalk gemengt in einem Flammenofen zweckmässig calcinirt, wird es zersetzt und in Fluorcalcium und thonsaures Natron übergeführt. Beim Auslaugen der calcinirten Masse mit Wasser geht letzteres in das Wasser über. Kohlensäuregas (als Nebenproduct beim Brennen des Kalksteins gewonnen) in diese Lösung geleitet, wandelt das Natron in kohlensaures Natrum um unter gleichzeitiger Ausfällung der Thonerde (Alumiumoxyd) in Gestalt eines pulverigen dichten weissen Hydrats, mit nur einem sehr geringen Rückhalt an Natron, welches ein werthvolles Nebenproduct ist. Die hiervon getrennte alkalische Lauge wird hierauf durch Einkochen concentrirt und krystallisiren gelassen. — Das kohlensaure Natron kommt im Handel in Gestalt einer mehr oder weniger rein weissen grobpulverigen oder krümeligen Masse (calcinirte Soda) und auch krystallisirt (krystallisirte Soda) vor. Die calcinirte Soda wird durch Einkochen der rohen Sodalauge bis über den Krystallisationspunkt hinaus oder auch bis zur vollständigen Trockenheit, die krystallisirte durch Krystallisirenlassen der bis zum Krystallisationspunkte eingedampften Lauge gewonnen.

*) Man hat auch vielfach versucht, das Chlornatrium unmittelbar d. h. ohne vorherige Verwandelung in schwefelsaures Natron, auf ökonomischem Wege in kohlensaures Natron

überzuführen. Ein dahin zielendes Verfahren, welches auch in neuerer Zeit von mehreren Seiten in grossem Maassstab unternommen worden, ist der sogenannte Ammoniakprocess. Dieser besteht im Wesentlichen darin: dass man bei unterhaltener niederer Temperatur eine fast gesättigte wässerige Chlornatriumlösung durch Einleiten von Ammoniakgas mit letzterem sättigt und darauf Kohlensäuregas, welches je nach den localen Verhältnissen auf verschiedene Weise erzeugt wird, ebenfalls bis zur Sättigung einströmen lässt. Es entsteht hierbei zunächst zweifach-kohlensaures Ammon, welches mit dem Chlornatrium in Chlorammonium und zweifach-kohlensaures Natron sich umsetzt. Letzteres scheidet sich ab, wird von der Chlorammoniumlösung getrennt, dann getrocknet und durch Glühen in einfach-kohlensaures Natron übergeführt, wobei die dabei freiwerdende Kohlensäure von Neuem bei der Bildung von zweifach-kohlensaurem Ammon in Verwendung kommt, nachdem aus dem erzeugten Chlorammonium mittelst gebrannten Kalks Ammoniakgas wieder abgeschieden worden. Als einziges werthloses Nebenproduct bleibt schliesslich Chlorcalcium. Man hat auch an Stelle gebrannten Kalks gebranntes Magnesit angewandt, in welchem Falle salzsaure Magnesia entsteht, welche durch Wärme allein leicht in ihre Componenten zerlegt werden kann. Als Nebenproduct bleibt in solchem Falle Salzsäure übrig (vgl. Chem. Centralbl. 1873, S. 788).

---

Die calcinirte Soda des Handels enthält mehrentheils grössere oder geringere Mengen fremder Stoffe (Wasser, schwefelsaures Natron und Chlornatrium, wenn mittelst Kochsalzes producirt), welche deren Wirksamkeit als alkalische Substanz, somit auch deren Handelswerth mehr oder weniger erniedrigen. Es ist daher auch hier, wie bei der Potasche, beim Einkauf und bei Verwendung grösserer Menge dieses Materials nothwendig, durch eine vorgängige Prüfung der wahre Gehalt an kohlensaurem Natron festzustellen. Dieses kann in derselben Weise wie S. 485 bei der Potasche angegeben ausgeführt werden, nur muss dabei nicht ausser Acht gelassen werden, dass in Bezug auf säureneutralisirende Wirksamkeit 53 kohlensaures Natron gleichwerthig sind 69,2 kohlensauren Kalis, und somit die in Decigrm. ausgedrückte Menge von der Oxalsäurelösung, welche zur Neutralisation von 50 Decigrm. von der fraglichen Soda erfordert wurde, nicht durch 15, sondern durch 19,6 zu dividiren ist, um die darin enthaltene Menge reinen kohlensauren Natrons zu erkennen. Angenommen es seien wie bei der a. a. O. beschriebenen Kaliprobe ebenfalls 510 Decigrm. oder 510 Zehntel K.-C. Säurelösung verbraucht worden, so ist $\frac{510}{19,6} = 26$, der Procentgehalt der fraglichen Soda an reinem kohlensauren Natron folglich 52. Calcinirte Soda.

Die krystallisirte Soda des Handels bildet grosse wasserklare Krystallmassen oder auch einzelne rhombische Krystalle und ist, bis auf eine geringe Menge schwefelsauren Natrons und Chlornatriums, von eingeschlossener oder aufgetrockneter Mutterlauge herrührend, rein. Ph. Germ. 1872 bezeichnet dieses Product als *Natrum carbonicum crudum* und fordert, dass der Gehalt desselben an wasserleerem kohlensauren Natron nicht unter 33 % betrage. Um dieses festzustellen, wägt man in einem Becherglase $18\frac{1}{2}$ Grm. offic. verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,113) ab, giebt nahehin gleichviel Wasser hinzu und trägt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe 10 Grm. von den unverwittertem und unmittelbar grob zerriebenen Krystallen ein. Nachdem alles Salz gelöst und die Gasentwickelung aufgehört, prüft man die Flüssigkeit mit blauem Lackmuspapier — letzteres darf nicht bleibend geröthet werden, gegenfalls entspricht die Waare der obigen Anforderung nicht. — Von einem reinen krystallisirten kohlensauren Natron (37 % wasserleeres Salz enthaltend) würden zur Erreichung gleichen Zwecks nicht volle 9 Grm. erforderlich gewesen sein. Krystallisirte Soda

Das unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässeriger Lösung auskrystallisirte reine kohlensaure Natron bildet grosse wasserhelle schiefe rhombische Säulen, dem 2- und 1gliedrigen System angehörend, und Aggregate von solchen; enthält auf 1 Aeq. kohlensaures Natron (= 53) 10 Aeq. (= 90), in 100 Th. also 62,85 % Krystallwasser, verwittert in trockener lauwarmer (20—25° C.) Luft und zerfällt zu einem weissen

Pulver (Natron carbonicum siccum Ph. Germ.), welches nahehin noch 26 % Wasser zurückhält. In höherer Temperatur schmelzen die Krystalle im Krystallwasser unter Ausscheidung von einfach-gewässertem Salze ($NaO\,CO^2,HO$), welches bei weiterer Erhitzung schliesslich ganz wasserleer wird. In feuchter Luft von gewöhnlicher Temperatur nimmt das wasserleere Salz allmälig wieder Wasser auf, ohne jedoch zu zerfliessen (Unterschied von kohlensaurem Kali). Das wasserleere Salz ist leichter schmelzbar als kohlensaures Kali, noch leichter ein Gemenge aus gleichen Aeq. beider Salze (vgl. S. 503). 100 Th. Wasser lösen vom krystallisirten Salze bei 14° C. 60,4, bei 36° 833, bei 104° (dem Siedpunkte der gesättigten Lösung) 540 Th. auf. Es zeigt sich daher auch hier eine ähnliche Erscheinung wie beim schwefelsauren Natron, welche ebenfalls daher rührt, dass in höherer Temperatur das zehnfach-gewässerte Salz in einfach-gewässertes sich umsetzt, das in heissem Wasser minder löslich ist als das erstere. Die bei 17 ½° C. gesättigte wässerige Lösung zeigt ein spec. Gewicht = 1,16 und enthält 40 ½ % Salz. Die Lösung in 3 Th. Wasser (25 %) hat ein spec. Gew. = 1,10. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt alkalisch, neutralisirt die Säuren und sauren Salze und zerlegt alle Salze mit erdiger und schwermetallischer Basis. — In Weingeist ist das kohlensaure Natron unlöslich.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das kohlensaure Natron in den verschiedenen Formen seines Vorkommens als solches leicht an der Löslichkeit in Wasser, der alkalischen Reaction der Lösung, dem starken Aufbrausen beim Zugeben von Weinsäurelösung (1 : 8) in Ueberschuss, wobei kein Niederschlag entsteht, und der gelben Farbe, welche es der Löthrohrflamme ertheilt. — Um die gute Beschaffenheit eines als *Natrum carbonicum purum* bezeichneten Präparats zu controliren, übergiesst man einige Gramme davon mit der vierfachen Menge reinen Wassers und erwärmt, — die Lösung muss vollständig und ohne Brausen vor sich gehen (Unterschied vom zweifach-kohlensauren Natron); man versetzt die Lösung behutsam mit Salpetersäure bis zur schwachsauren Reaction, theilt dann in zwei Theile und prüft die eine Portion mit Silberlösung, die andere mit Barytlösung — es darf in dem einen und dem anderen Falle keine Trübung eintreten. — Zuweilen ist das kohlensaure Natron durch kleine Mengen von unterschwefeligsaurem Natron verunreinigt, die man leicht findet, wenn man die Auflösung desselben mit verdünnter reiner Salpetersäure übersättigt und dann sogleich etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zufügt — bei Gegenwart auch der kleinsten Menge unterschwefeliger Säure scheidet sich nach längerer Zeit etwas braunschwarzes Schwefelsilber aus. — Endlich hat auch R. Fresenius auf das Vorkommen arsenhaltigen kohlensauren Natrons im Handel aufmerksam gemacht (vgl. Zeitschr. f. anal. Ch. VI, S. 201). Eine Prüfung nach dieser Richtung hin kann folgendermaassen geschehen: Man löst in einem Setzkolben 40—50 Grm. von dem Salze in der 4 bis 6fachen Menge heissen Wassers auf, giebt allmälig reine Chlorwasserstoffsäure bis zur starksauren Reaction hinzu (eine hierbei allmälig eintretende weisse Trübung würde ebenfalls auf die Anwesenheit von unterschwefeligsaurem Natron hinweisen), umgiebt das Gefäss mit heissem Wasser, lässt Schwefelwasserstoff längere Zeit langsam einströmen und stellt es dann verschlossen durch 12 Stunden und darüber bei Seite. Wenn nach Verlauf dieser Zeit ein gelber flockiger Niederschlag sich nicht eingestellt, so ist Arsen nicht vorhanden, gegenfalls muss aber solcher Niederschlag gesammelt und einer weitern entscheidenden Prüfung unterworfen werden (vgl. § 396).

---

### 3. Zweifach-kohlensaures Natron.



$NaOHO2CO^2$ oder $CO^3NaH = 84$.

(*Natrum carbonicum acidulum s. bicarbonicum. Bicarbonas natricus.*)

§ 234. Das zweifach-kohlensaure Natron wird bereitet, indem man natürliches oder künstlich erzeugtes Kohlensäuregas durch gröblich zerkleinertes reines krystallisirtes einfachkohlensaures Natron absorbiren lässt, ebenso auch in dem man Kohlensäuregas in eine gesättigte Lösung von Chlornatrium in Salmiakgeist bis zur Sättigung einströmen lässt: es entsteht Chlorammonium, welches gelöst bleibt, und zweifach-kohlensaures Natron, welches zum grössten Theile krystallinisch sich abscheidet, dann in zweckmässiger Weise gesammelt und in einem Verdrängungstrichter mit einer kalten gesättigten Lösung desselben Salzes ausgesüst wird. — Das Präparat kommt im Handel in Form von weissen krystallinischen Krusten oder formlosen krystallinischen Massen vor. Es kann aber auch in regelmässigen geschobenen vierseitigen Tafeln krystallisirt erhalten werden. Das Pulver ist blendend weiss. Es enthält, wenn vollkommen rein, in 100 Th. 37,10 Natron, 52,25 Kohlensäure, 10,65 Wasser, ist geruchlos, schmeckt milde alkalisch, verliert beim Glühen 36,8 % an Gewicht, nämlich alles Wasser und die Hälfte der Kohlensäure. Es bedarf gegen 12—13 Theile kaltes Wasser zur Auflösung; diese reagirt kaum auf Curcumapapier, trübt nicht Bittersalzlösung, wohl aber die Auflösungen der übrigen erdigen und metallischen Salze, giebt beim Erhitzen Kohlensäuregas aus. Es erfordert nahe sein gleiches Gewicht (8,4 : 7,5) Weinsäure zur Neutralisation. Die trockene Mischung aus beiden in den eben genannten Verhältnissen giebt das sogenannte alkalische Brausepulver (*Pulvis aërophorus alcalinus*). Gewöhnlich wird jedoch das alkalische Salz in etwas grösserem Verhältnisse (3 : 2) angewandt. Zweifach-kohlensaures Natron.

Man erkennt das zweifach-kohlensaure Natron als solches zunächst an der gelben Farbe, welche es der Löthrothflamme ertheilt, sodann an der erst beim Aufkochen unter starkem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in 6 Th. kochenden Wassers und der hierdurch erhaltenen sehr alkalisch reagirenden Flüssigkeit, worin Weinsäure, nach dem Erkalten im Uebermaasse zugesetzt, zwar sehr starkes Aufschäumen, aber keine Fällung veranlasst. Die gute Beschaffenheit giebt sich kund durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen, durch vollständige Auflöslichkeit in 15 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit, welche, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder Fällung noch Trübung erleidet, in verdünnter (1 : 20) Quecksilberchloridlösung im Augenblicke des Eintröpfelns eine schwache weisse Trübung (vgl. E. Biltz a. a. O. S. 215 u. ff.), welche erst nach längerer Zeit in das Röthliche übergeht, hervorruft, endlich nach der Uebersättigung mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt wird. — Anderthalb-kohlensaures Natron, $HO\,2NaO\,3CO^2 + 2\,Aq.$, kommt in den Natronseen Aegyptens und Mexikos vor und führt die Namen: Trona u. Urao; es macht nicht selten auch ein Gemengtheil des im Handel vorkommenden zweifach-kohlensauren Natrons aus. Es ist in Wasser reichlicher löslich als letzteres Salz; die Lösung trübt eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid augenblicklich gelb, fällt aber nicht Bittersalzlösung. Erkennung und Prüfung.

## 4. Schwefelsaures Natron.


$NaOSO^3 = 71$. $NaOSO^3 10HO = 161$


oder (wenn O = 16 u. S = 32) $SO^4Na^2 = 142$. $SO^4Na^2 + 10H^2O = 322$.

(Glaubersalz. *Natrum sulfuricum. Sulfas natricus. Sal mirabile Glauberi.*)

Schwefelsaures Natron.

§ 235. Das schwefelsaure Natron kommt natürlich vor und wird auch in chemischen Fabriken bei vielen chemischen Operationen, besonders bei der Salzsäure- oder Salpetersäurebereitung, als Nebenproduct gewonnen. Im Handel kommt es nur krystallisirt vor, und zwar in verschiedenem Zustande der Reinheit, je nachdem es ein-, zwei- und dreimal umkrystallisirt worden, daher die Bezeichnungen *Natrum sulfuricum depuratum*, *bis depuratum* und *ter depuratum s. purissimum.*

Da auch das letztere Product aus chemischen Fabriken viel schöner und billiger bezogen werden kann, als es im Kleinen in pharmaceutischen Laboratorien sich herstellen lässt, so dürfte es für den Apotheker nicht zweckmässig sein, die Reinigung selbst vorzunehmen. Vorkommenden Falls kann sie jedoch folgendermaassen und zwar am besten zur Winterszeit ausgeführt werden.

Reinigung des rohen schwefelsauren Natrons.

Man bringe in einem blanken eisernen Kessel eine beliebige, aber gewogene oder gemessene Menge Wassers zum Sieden, entferne den Kessel vom Feuer, füge zu dem Inhalte dem Gewichte nach ebensoviel von dem zu reinigenden krystallinischen Salze hinzu und darauf soviel kohlensaures Natron, als zur Hervorbringung einer schwachen alkalischen Reaction erforderlich. Die Lösung wird rasch filtrirt und das Filtrat in passenden irdenen Gefässen an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte verdunstet und nochmals krystallisiren gelassen. Die gesammten Krystalle werden auf ein ausgespanntes Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Natrons.

Das gewöhnlich mit dem Namen Glaubersalz (nach dem in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts lebenden deutschen Chemiker Glauber benannt) bezeichnete schwefelsaure Natron bildet mehr oder weniger grosse, wasserklare, gestreifte, säulenförmige Krystalle (ein- und zweigliederig), welche 10 Aeq. Krystallwasser (56 %) enthalten, in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verwittern und endlich zu einem wasserleeren Pulver zerfallen, welches jedoch bei längerer Aufbewahrung allmälig wieder zwischen 6—7 % Wasser anzieht (*Natrum sulfuricum siccum* Ph. Germ.). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 25° 100 Th., bei 33° endlich 322,6 Th. auf. Wird die letztere Lösung über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so verwandelt sich das zehnfachgewässerte Salz in wasserleeres, welches in Wasser weniger löslich ist, daher zum Theil sich abscheidet. Dieselbe Ausscheidung von wasserleerem Salze findet statt, wenn das krystallisirte Salz durch gelindes Erwärmen geschmolzen wird. Unter gewissen Verhältnissen kann auch eine Verbindung mit 8 Aeq. Krystallwasser erhalten werden, welche vierseitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen bildet. In Weingeist von 0,85 und darunter ist das Glaubersalz unlöslich; Weingeist von 0,872 löst, bei + 12 bis + 15° C. auf 1000 Th., nur 0,7 Th. davon auf, und 1000 Th. Weingeist von 0,905 lösen 3,8 Th. auf. — Die wässerige Lösung ist farb- und ge-

ruchlos, vollkommen neutral und wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalze gefällt.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Das Glaubersalz ist als solches erkenntlich an seiner Löslichkeit in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Reagenspapier nicht verändert, durch Weinsäurelösung und kohlensaures Natron keine Fällung erleidet, durch Chlorbaryumlösung aber selbst bei grösster Verdünnung eine reichliche weisse Trübung erfährt, welche durch Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet. Auch auf trocknem Wege vor dem Löthrohre kann es leicht erkannt werden, wenn man eine kleine Probe auf dem Platindraht in der innern Flamme erhitzt — es färbt die Flamme gelb und wird zu Schwefelnatrium reducirt. Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus der vollkommenen Auflöslichkeit in reinem Wasser zu einer geruch- und farblosen neutralen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen, durch Schwefelammonium und kohlensaures Natron keine Färbung oder Trübung erleidet und durch eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entweder gar nicht oder nur sehr unbedeutend getrübt wird.

---

Das Carlsbader Salz (*Sal Thermarum Carolinarum*) wird in Carlsbad durch Verdunsten des Sprudelwassers durch die Wärme des abfliessenden Wassers selbst, gegenwärtig in eigenen Siederäumen gewonnen. Die Verdampfung geschieht in kupfernen Kesseln; zuerst schlagen die wenig löslichen, nur durch die freie Kohlensäure aufgelöst erhaltenen Stoffe in Verbindung mit etwas schwefelsaurem Natron als Pfannenstein nieder, und aus der conc. Salzlauge krystallisirt endlich Glaubersalz mit einem sehr geringen Antheil von kohlensaurem Natron und Kochsalz gemengt. Der grössere Theil dieser Salze bleibt in der Mutterlauge und wird mit dieser weggethan. Dasselbe geschieht mit dem Pfannenstein. Es ist daher irrig, wenn zuweilen angegeben wird, dass die Bestandtheile des Sprudelwassers auch Bestandtheile des Salzes sind, denn in solchem Falle könnte dieses mit Wasser nicht eine klare Auflösung geben, wie es wirklich der Fall ist. — Ein grosser Theil des im Handel vorkommenden Salzes wird künstlich bereitet durch Krystallisirenlassen einer filtrirten Auflösung von 8 Th. Glaubersalz, 1 Th. zweifach-kohlensaurem Natron und 1/4 Th. Kochsalz.

---

Werden 3 Th. wasserleeres schwefelsaures Natron und 2 Th. conc. Schwefelsäure bis zum ruhigen Flusse erhitzt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu $NaO\,2SO^3$, welches bei tärkerem Erhitzen die Hälfte der Säure als wasserleere Säure abgiebt.

## 5. Unterschwefeligsaures Natron.



$NaOS^2O^25HO = 124$ oder $S^2O^3Na^2 + 5H^2O = 248$.

(*Natrum subsulfurosum s. dithionosum.*)

Unterschwefeligsaures Natron.

§ 236. Das unterschwefeligsaure oder dithionigsaure Natron, welches in neuerer Zeit für gewisse Zweige der Technik und Industrie und ebenso auch für die chemische Analyse wichtig geworden, wird gegenwärtig in chemischen Fabriken im Grossen dargestellt. In pharmaceutischen Laboratorien stellt man es am einfachsten auf die Weise dar, dass man sich zunächst eine wässerige Lösung von schwefeligsaurem Natron*) bereitet (durch Einleiten von Schwefeligsäuregas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron bis zum Vorwalten der schwefeligen Säure und darauf Zusetzen von aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction), diese dann mit 1/9 soviel Schwefel, als krystallisirtes kohlensaures Natron im Ganzen aufgewandt worden, aufkocht, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation bringt.

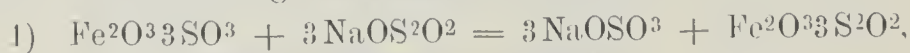
*) Das schwefeligsaure Natron, sowohl das einfach- als das zweifach-saure Salz, wird bei chemischen Prüfungen theils als reducirendes, theils als lösendes Reagens benutzt (vgl. Handb. etc. S. 386 u. ff.).

**Eigenschaften.**

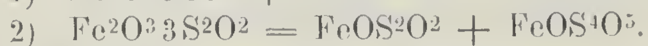
Das unterschwefeligsaure Natron bildet farblose durchsichtige Krystalle (2- und 1gliedrig), ist in Wasser sehr löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt nur sehr schwach alkalisch, erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung und lässt eine stark verdünnte Chlorbaryumlösung ungetrübt; verdünnte Mineralsäuren, so verdünnte Schwefelsäure, zugemischt, veranlassen sofort weder das Auftreten von Gasblasen noch des Geruchs nach schwefeliger Säure; letzteres tritt aber nach einiger Weile ein, wobei gleichzeitig Schwefel abgeschieden wird, welcher anfangs milchweiss erscheint, dann aber eine gelbe Farbe annimmt. In der Wärme tritt die Reaction viel schneller ein.

**Verhalten gegen Metalllösungen.**

Wird die wässerige Lösung des unterschwefeligsauren Natrons mit einer Metalllösung versetzt, deren Metall durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall fällbar ist (z. B. Arsen, Antimon, Cadmium, Wismuth, Kupfer), und dann erwärmt, so wird Schwefelmetall abgeschieden, und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt zunächst einen weissen Niederschlag (unterschwefeligsaures Silberoxyd), welcher sehr bald zunächst gelb, dann schwarz (Schwefelsilber) wird, und die Flüssigkeit reagirt nun stark sauer. Wird aber die Silberlösung nur in geringer Menge zu der Lösung des unterschwefeligsauren Salzes zugefügt, so wird der anfangs entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln rasch gelöst und die Mischung bleibt klar, auch bewirkt die nachherige Zusatz eines Chloralkalimetalls darin keine Fällung von Chlorsilber. In der That ist auch Chlorsilber in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron in reichlicher Menge löslich. Es entsteht nämlich hierbei Chloralkalimetall und ein lösliches Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Natron und unterschwefeligsaurem Silberoxyd, welches durch seinen ausnehmend süssen Geschmack ausgezeichnet ist. Aehnlich verhalten sich Brom- und Iodsilber, Iodblei, Iodquecksilber und Quecksilberchlorür, ebenso die Cyanverbindungen des Silbers, Bleies und Kupfers. Wird zur silberhaltigen Lösung eine Säure zugesetzt, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, welcher nach kurzer Weile, sehr schnell beim Erwärmen, schwarz wird (Schwefelsilber). — Auch schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaurer Kalk werden in Folge vor sich gehender ähnlicher Umsetzungen von einem Ueberschuss von unterschwefeligsaurem Natron gelöst, was ein Mittel abgiebt, das erstere Salz vom kohlensauren Bleioxyd, das erste und zweite vom schwefelsauren Baryt und Strontian, welche ein solches Verhalten nicht zeigen, zu trennen. — Eine Auflösung von Eisenchlorid oder Eisenoxyd, einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zugesetzt, veranlasst alsbald eine tiefviolette Färbung durch Bildung von unterschwefeligsaurem Eisenoxyd, nach kurzer Zeit wird aber die Mischung farblos in Folge der Ueberführung des letzteren Salzes in unterschwefeligsaures und tetrathionsaures Eisenoxydul, nämlich (unter Beibehaltung der ältern Atomwerthe):



1) $Fe^2O^3 3SO^3 + 3NaOS^2O^2 = 3NaOSO^3 + Fe^2O^3 3S^2O^2$,



2) $Fe^2O^3 3S^2O^2 = FeOS^2O^2 + FeOS^4O^5$.

Wird nun die klare farblose Flüssigkeit erwärmt, so wird sie milchigt durch Abscheidung von Schwefel, ohne dass jedoch dabei der Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar wird. Es zerfällt folglich das unterschwefeligsaure Eisenoxydul in Schwefel und schwefeligsaures Salz, während das tetrathionsaure Salz unverändert und somit alles Eisen als Oxydul gelöst bleibt (vgl. über den Gegenstand C. Oudemans in Zeitschr. für anal. Chemie VI, S. 129 u. ff., ferner: Handb. etc. S. 387). — Eine Auflösung von Alaun bewirkt in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron ursprünglich ebenfalls keine Trübung. Wird aber die Mischung gekocht, so erleidet die zunächst erzeugte unterschwefeligsaure Thonerde eine Zersetzung in Schwefel, welcher niederfällt, und in schwefeligsaure Thonerde, welche im Verlauf des Siedens in entweichende schwefelige Säure und nie-

derfallende basisch-schwefeligsaure Thonerde zerfällt. Wird das Kochen so lange fortgesetzt, als noch schwefelige Säure entweicht, und dann siedendheiss filtrirt, so bleibt in der Flüssigkeit nicht die geringste Spur Thonerde zurück. Dieses verschiedene Verhalten des unterschwefeligsauren Natrons zu Eisen- und Thonerdelösungen kann zur Trennung beider, wo sie gemeinschaftlich vorkommen und quantitativ bestimmt werden sollen, benutzt werden. — Frisch gefälltes säurefreies Kupferchlorür wird von einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zu einer klaren schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit aufgenommmn, welche, bei Abwesenheit überschüssigen Natronsalzes, durch verdünnte Schwefel-, Salz- und Salpetersäure in der Kälte nicht verändert wird, in der Siedehitze aber Schwefelkupfer absetzt.

Verhalten gegen Iod.

Iod in eine wässerige Lösung von unterschwefeligsaurem Natron eingetragen, wird rasch aufgelöst, und es tritt nicht eher eine Färbung der Flüssigkeit ein, als bis die Menge des eingetragenen Iods das Verhältniss von 127 Iod zu 248 Gewichtsth. von dem Salze übersteigt. Die Lösung enthält nun Iodnatrium und tetrathionsaures Natron (vgl. S. 123).

Es beruht auf diesem Verhalten die Anwendbarkeit des unterschwefeligsauren Natrons als iodometrisches und chlorometrisches Reagens auf maass-analytischem Wege (vgl. S. 156 u. § 296. b).



Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das unterschwefeligsaure Natron als solches leicht an dem oben angeführten Verhalten der Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure und gegen Iod. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich ausserdem aus dem Nichtgetrübtwerden der wässerigen Lösung durch eine Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd (Abwesenheit von Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron), ebenso auch nicht nach vorgängiger starker Verdünnung durch wenige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums (Abwesenheit von Schwefelsäure).

## 6. Phosphorsaures Natron.

$HO\,2NaO, cPO^5 24HO$ oder $PO^4Na^2H + 12H^2O = 358$.

(*Natrum phosphoricum off. Soda phosphorica. Sal mirabile perlatum.*)

Phosphorsaures Natron.

§ 237. Das officinelle phosphorsaure Natron bereitet man am zweckmässigsten folgendermaassen: 12 Th. gepulverte weiss gebrannte Knochen (im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk = $3CaO, cPO^5$ bestehend) werden allmälig in eine Mischung aus 10 Th. engl. Schwefelsäure und der 10fachen Gewichtsmenge Wasser, welche je nach der Menge in einem irdenen oder auch hölzernen Gefässe sich befindet, eingerührt und unter öfterem Umrühren einige Tage digerirt, das Ganze hierauf in einen Spitzbeutel aus gebleichter Leinwand gegossen und nach dem Abtropfen, welches man durch zuweiliges Schütteln des Beutels befördert, der Rückstand (schwefelsaurer Kalk) wieder mit Wasser angerührt und in den Spitzbeutel zurückgegeben. Die gesammte saure Flüssigkeit wird hierauf in einem blanken kupfernen Kessel bis auf den vierten Theil eingekocht, dann in einen irdenen Topf abgegossen, dazu schnell eine filtrirte Abkochung von $^1/_{16}$ Gewichtsth. Schwefel in der dreifachen Gewichtsmenge Aetznatronlauge von 1.33, welche vorher mit dem fünffachen Gewichte Wasser verdünnt worden, eingerührt und das Ganze durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit giesst man die klare Flüssigkeit behutsam in ein anderes geräumiges irdenes Gefäss ab und bringt den aus Gyps, Schwefelkupfer und Schwefelarsen (von dem etwaigen Arsengehalt der rohen Schwefelsäure herrührend) bestehenden Bodensatz auf ein Filtrum, worauf man ihn zuletzt mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aussüssen kann. In die saure Flüssigkeit wird nun eine concentrirte heisse Lösung von kohlensaurem Natron unter Umrühren behutsam eingetragen, so lange als noch Aufbrausen stattfindet und bis die Mischung eine starke

alkalische Reaction zeigt (man wird 18—20 Gewichtsth. krystallisirtes Salz bedürfen), darauf das Ganze in einen blanken eisernen Kessel gegossen, aufgekocht und siedendheiss colirt und, wenn nöthig, filtrirt. Der auf dem Seihetuch befindliche Rückstand (im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk, welcher in der sauren Flüssigkeit gelöst war, und etwas kohlensaurem Kalk, durch Zersetzung des aufgelösten Gypses entstanden, bestehend) wird mit etwas heissem Wasser ausgesüsst. Setzt die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle ab, so muss sie in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und abermals eingekocht werden, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Krystalle absetzt, worauf sie abermals heiss filtrirt und das Filtrat in Porcellanschaalen zum Krystallisiren hingestellt wird. Die Mutterlauge wird von Neuem concentrirt, die daraus beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle aber, sowie die nächstfolgenden zusammen von Neuem in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und durch Umkrystallisiren vom eingemengten schwefelsauren Natron, welches in der Mutterlauge zurückbleibt, gereinigt. Sämmtliche Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter vereinigt, gut abtropfen gelassen, dann in einem Spahnsieb auf ein Tuch von gebleichter Leinwand, worunter etwas Fliesspapier gelegt, ausgebreitet, an der Luft ausgetrocknet und darauf in einem gut verschlossenen Gefässe an einem nicht allzu trocknen Orte aufbewahrt, da sie sonst leicht verwittern. Die Ausbeute wird etwas mehr betragen, als man kohlensaures Salz verbraucht hat.

Eigenschaften. Das officinelle phosphorsaure Natron bildet, wenn es unter den gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei einer Temperatur unterhalb + 30° C., krystallisirt ist, farb- und geruchlose, durchsichtige, geschobene vierseitige Säulen (2- und 1gliedrig) und Aggregate von solchen; es ist, wie aus der obigen Zusammensetzungsformel hervorgeht, dreibasisch- oder *c*phosporsaures Natron, worin 1 Aeq. Natron durch 1 Aeq. Wasser vertreten ist, mit 24 Aequiv. Krystallwasser, enthält folglich in 100 Th. 17,40 Natron, 2,50 basisches Wasser, 20,00 Phosphorsäure und 60,10 Krystallwasser. In trockener Luft verwittert es leicht, dabei zunächst 10 Aeq. Wasser ($22\frac{1}{4}$ %) verlierend; bei einer dem Siedpunkte des Wassers nahen Temperatur und ebenso auch, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit neben Schwefelsäure hingestellt wird, verliert es allmälig alles Krystallwasser. In der Glühhitze entweicht auch das basische Wasser und es wird in das nächstfolgende ganz verschiedene Salz (vgl. § 238) übergeführt. Das officinelle phosphorsaure Natron ist in heissem Wasser fast in jedem Verhältnisse löslich, bedarf aber vom kalten (13° C.) Wasser sehr nahe 12 Th. zur Lösung (Ferrein), bei 15° C. 8 Th. (diese letztere Lösung hat ein spec. Gew. = 1,047 Michel u. Kraft); in Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt kühlend salzig, reagirt gegen Pflanzenfarben alkalisch, absorbirt Kohlensäuregas, wird durch Salze mit alkalisch-erdiger, erdiger und schwermetallischer Basis getrübt. Bei einer Temperatur nicht unterhalb 33° C. verdunstet, liefert sie Krystalle, welche nur 14 Aeq. Krystallwasser enthalten und an der Luft nicht verwittern, aber undurchsichtig werden.

---

Wird zu einer wässerigen Lösung des offic. Salzes noch halb soviel Natron zugefügt, als darin an Phosphorsäure gebunden enthalten ist, so erhält man beim Krystallisiren das Salz $3NaO,cPO^5 24HO$. Nach vorgängigem Zusatze von Phosphorsäure dagegen wird durch Krystallisation das Salz $NaO\,2HO,cPO^5 2HO$ erhalten. Alle drei Salze geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd denselben gelben Niederschlag = $3AgO,PO^5$. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt bei dem officinellen Salze und ebenso auch bei dem zuletzt erwähnten Salze sauer, bei dem 3 Aeq. Natron enthaltenden Salze dagegen neutral.

Man erkennt das offic. phosphorsaure Natron als solches am äusseren Ansehen (Krystallform, Verwittertsein), der alkalischen Reaction der wässerigen Lösung, aus welcher zugesetzte Säure kein Gas entwickelt, ganz besonders aber an dem eigelben Niederschlage, welchen es in einer Auflösung von Höllenstein verursacht, wobei das Gemisch eine saure Reaction annimmt, endlich daran, dass es beim Erhitzen auf dem Oehre des Platindrahtes über der Weingeistflamme zunächst in seinem Krystallwasser, endlich zu einer durchsichtigen Perle schmilzt, welche beim Erkalten milchweiss wird (daher der Name *Sal perlatum*), und nun in Wasser gelöst die Silberlösung weiss trübt, während das Gemisch neutral bleibt. — Um die gute Beschaffenheit zu erproben, löst man etwa 1 Grm. davon in 30 Grm. Wasser auf, setzt dazu ungefähr 20 Tropfen reine offic. Salpetersäure, theilt dann die Mischung in 2 Th. und fügt zu dem einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, zu dem andern salpetersauren Baryts — es darf in beiden Fällen keine oder nur eine sehr schwache Trübung eintreten, gegenfalls ist mehr schwefelsaures Natron oder Chlornatrium vorhanden, als zulässig. Die Prüfung auf Arsen geschieht am schnellsten mittelst Salzsäure und blanken Kupfers. Man übergiesst zu diessem Behufe in einem etwas weiten Reagircylinder 15 Grm. von dem Salze mit gleichviel oder etwas darüber offic. reiner Salzsäure, taucht den Cylinder in siedendes Wasser, befördert durch Umschütteln die Lösung, senkt dann einen Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs (vgl. S. 144) in die Flüssigkeit, so dass derselbe nicht daraus hervorragt, und lässt den Cylinder ferner eine Zeit lang innerhalb des heissen Wassers verharren — das Kupfer darf auch nach längerer Zeit seinen Glanz und seine Farbe nicht verändern. Eine dunkelschwarzgraue Färbung würde auf die Gegenwart von Arsen in dem Präparate hinweisen.

Erkennung und Prüfung des phosphorsauren Natrons.

---

§ 238. Pyrophosphorsaures Natron. Verwittertes offic. phosphorsaures Natron längere Zeit auf 240° C., oder kurze Zeit bei schwacher Rothglühhitze erhitzt, verliert mit allem noch vorhandenen Krystallisationswasser auch das basische Wasser und wird dadurch in ein Salz mit ganz andern Eigenschaften verwandelt, welches gewöhnlich pyrophosphorsaures und zweibasisch- oder *b*phosphorsaures Natron genannt wird. Die Erhitzung des verwitterten Salzes kann in einem irdenen Tiegel oder auch in einer eisernen Kelle vorgenommen werden und wird so lange unterhalten, bis eine aus der Mitte herausgenommene kleine Probe, in Wasser gelöst und in verdünnte Silberlösung getröpfelt, in letzterer keinen gelben, sondern einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Um das neue Salz krystallisirt zu erhalten, löst man die geglühete Masse in der 10fachen Menge heissen Wassers, filtrirt, giesst das Filtrat in eine Porcellanschaale und stellt diese zum langsamen Erkalten und Krystallisiren bei Seite. Nach 24 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, durch Verdunsten concentrirt und abermals krystallisiren gelassen.

Pyrophosphorsaures Natron.

Das krystallisirte pyrophosphorsaure Natron bildet 2- und 1gliedrige Säulen oder auch zusammengehäufte, zarte rhombische Tafeln, den Formeln $2NaO,bPO^5 10HO = 223$ oder (wenn $O = 16$) $P^2O^7Na^4 + 10H^2O = 446$ entsprechend zusammengesetzt; sie verwittern nicht, lösen sich in 15 Th. kaltem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch, veranlasst in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag ($2AgO, bPO^5$), die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirt neutral. Auch in den Lösungen der übrigen Metall- und Erdsalze werden dadurch Niederschläge hervorgebracht, welche von den entsprechenden, durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron veranlassten Niederschlägen, ausser in der Zusammensetzung, noch wesentlich darin sich unterscheiden, dass sie mehrentheils in einem Ueberschusse von der Lösung des pyrophosphorsauren Natrons löslich sind; es entstehen lösliche Doppelsalze, die zum Theil ein eigenthümliches Verhalten zeigen, so wird z. B. die in pyrophosphorsaurem Natron gelöste pyrophosphorsaure Magnesia durch Ammoniak nicht gefällt, und in der ähnlichen Lösung von pyrophosphorsaurem Manganoxydul ist das Mangan durch Schwefelammonium nicht fällbar.

Eigenschaften.

---

Wird das wasserleere Salz $2NaO, bPO^5$ in Essigsäure gelöst und Weingeist zugefügt, so scheidet sich ein saures Salz = $NaOHObPO^5$ aus, dessen Lösung in Wasser in Höllensteinlösung ebenfalls den Niederschlag $2AgO, bPO^5$ veranlasst. Die darüber stehende Flüssigkeit ist aber sauer.

Wird das so eben erwähnte saure pyrophosphorsaure Natron und ebenso das saure dreibasische oder saure *c*phosphorsaure Natron ($NaO\,2HO, cPO^5$) durch bis zum Schmelzen gesteigertes Glühen völlig wasserfrei gemacht, so ist der Rückstand in beiden Fällen einbasisch- oder metaphosphorsaures Natron ($NaO\,aPO^5$ oder $PO^3Na$), welches zerfliesslich ist und aus der wässerigen Lösung nicht krystallisirt. Die Lösung giebt mit einer Auflösung von Höllenstein einen weissen Niederschlag ($AgO\,aPO^5$), welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist (das pyrophosphorsaure Silberoxyd = $2AgO, bPO^5$ ist im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron unlöslich); sie giebt mit Eiweisslösung nach vorgängigem Zusatze von Essigsäure ein Coagulum, was weder mit dem gewöhnlichen noch mit dem pyrophosphorsauren Natron unter ähnlichen Verhältnissen der Fall ist. Bittersalzlösung bewirkt nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak einen Niederschlag, der sich in Wasser vollständig löst. — In einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak, welche mit freier Salpetersäure versetzt worden, bringen pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Natron sogleich keine Reaction hervor; eine gelbe Färbung und Fällung tritt erst beim Kochen ein, nachdem hierdurch die genannten beiden Modificationen der Phosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure (dreibasische oder *c*Phosphorsäure) übergeführt worden.

Ausser dem im Vorhergehenden erwähnten zerfliesslichen metaphosphorsauren Natron (auch das Graham'sche Salz genannt) existiren übrigens noch mehrere Modificationen von metaphosphorsaurem Natron, welche in ihrem Verhalten zum Wasser und zu verschiedenen Reagentien sehr wesentlich von einander abweichen.

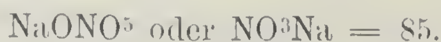
Unterphosphorigsaures Natron.

§ 239. Unterphosphorigsaures Natron (*Natrum hypophosphorosum* = $NaO\,2HO, PO$ oder (wenn O = 16) $PH^2O^2Na$ = 88). Dieses Salz, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen ist, wird am besten durch Zersetzung von unterphosphorigsaurem Kalk (§ 266) mittelst reinen kohlensauren Natrons bereitet. Die von kohlensaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer sehr flachen Schaale bei gelinder Wärme oder unter einer Glocke neben conc. Schwefelsäure entweder bis zur Trockne verdunstet und das Präparat in solcher Form verwendet, oder dieses Pulver wird in höchst rectificirtem Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung durch Verdunsten in gelinder Wärme krystallisiren gelassen.

Eigenschaften.

Das Präparat stellt nun entweder ein weisses krümeliges Salzpulver oder kleine rechtwinkelige Tafeln dar, und wird in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt, da es sehr hygroskopisch ist. — Wird etwas davon in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, so giebt es zunächst etwas Wasser, dann selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus und hinterlässt einen durch etwas rothen Phosphor gelblich gefärbten Rückstand von pyrophosphorsaurem Natron (vgl. S. 163). In Wasser ist es sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, durch Weingeist und durch eine Auflösung von Chlorcalcium gar nicht, wenn von kohlensaurem Natron vollkommen frei, oder nur wenig getrübt wird (Unterschied von phosphorigsaurem Natron = $2NaO, HO, PO^3$ oder (unter obiger Voraussetzung) $PHO^3Na^2$ + Aq., welches in den übrigen Reactionen viel Aehnlichkeit mit dem unterphosphorigsauren Natron darbietet, und wie dieses Höllensteinlösung schwärzt).

## 7. Salpetersaures Natron.


$NaONO^5$ oder $NO^3Na$ = 85.

(Natronsalpeter. Cubischer Salpeter. *Natrum nitricum. Nitras natricus. Nitrum cubicum s. rhomboïdale.*)

Salpetersaures Natron.

§ 240. Das salpetersaure Natron kommt im Districte Atakama in Peru in grosser Menge in mit Thon bedeckten Lagern von wechselnder Dicke vor und wird von hier aus unter dem Namen Chile- oder Chilisal-

peter, auch Südseesalpeter in den Handel gebracht. Dieses Rohproduct enthält gegen 5—6 % fremde Einmengungen, namentlich Kochsalz und Spuren von Iodnatrium und iodsaurem Natron.

Dessen Reinigung.

Die Reinigung geschieht am besten zur Winterszeit. Zu diesem Behufe bringt man in einen blanken eisernen Kessel 3 Th. gemeines Wasser zum Sieden, schüttet 2 Th. rohes Salz hinzu, darauf nach geschehener Lösung soviel kohlensaures Natron, als gerade erforderlich, um der Flüssigkeit eine schwache alkalische Reaction zu ertheilen, und filtrirt. Das Filtrat wird in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und bis zur Bildung einer Salzhaut eingekocht. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, trägt man den Kessel ins Freie, lässt den Inhalt unter stetem Umrühren bis zur Temperatur der umgebenden Luft erkalten und giesst endlich das Ganze in einen irdenen Napf ab, welchen man noch durch 24 Stunden in derselben Temperatur bei Seite stellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Krystallmehl abgegossen, dieses in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose durch etwas Baumwolle verschlossen worden, gebracht und vollständig abtropfen gelassen. Sobald dieses geschehen, drückt man die Masse fest, bedeckt sie mit einer runden Scheibe Filtrirpapiers mit aufstehenden Rändern und giesst zu wiederholten Malen etwas von einer gesättigten Auflösung von reinem salpetersauren Natron auf, wodurch allmälig alle unreine Mutterlauge verdrängt wird. Durch Auflösen des also gereinigten Krystallmehls in etwas mehr als der gleichen Menge heissen Wassers, Filtriren und langsames Erkaltenlassen des Filtrats in Schaalen von Porcellan kann es in grossen Krystallen krystallisirt erhalten werden. — Die kochsalzhaltige Mutterlauge kann bei der Darstellung von salpetersaurem Baryt verwerthet werden. Wenn Veranlassung vorliegt, die erwähnte Mutterlauge auf Iodverbindungen zu prüfen, so kann dies wie weiter unten angegeben ebenfalls geschehen.

Eigenschaften des salpetersauren Natrons.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen, wasserleeren, stumpfen Rhomboëdern (3- und 3gliedrig), welche in 100 Th. 36,47 Natron und 63,53 Salpetersäure enthalten, schmeckt kühlend, etwas bitterer als Kalisalpeter, verpufft auf glühenden Kohlen langsamer und mit orangegelber Farbe, wird in feuchter Luft nass, ist in Wasser reichlich löslich; rectificirter Weingeist (spec. Gew. = 0,892) nimmt fast $^1/_{16}$ davon auf, viel weniger höchstrectificirter Weingeist. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt. Die bei $18^3/_4{}^0$ C. gesättigte Lösung besitzt ein spec. Gew. = 1,3769 und enthält 46,81 % Salz gelöst. Der Siedepunkt der siedendheiss gesättigten Lösung ist 121$^0$ C., sie enthält sehr nahe 70 % Salz. Das Salz selbst kommt etwas über 300$^0$ in feurigflüssigen Fluss, giebt aber beim Glühen mit Braunstein kein mangansaures Natron, sondern geht dabei in Natriumoxyd über (Wöhler).

Erkennung und Prüfung

Man erkennt das salpetersaure Natron als solches an der Krystallform und dem Verpuffen auf glühenden Kohlen, wobei die Flamme orangegelb gefärbt erscheint. Die genügende Reinheit ergiebt sich aus der rein weissen Farbe, der vollkommenen Auflöslichkeit in 4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron, und ebenso durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderungen erleidet; durch Auflösungen von salpetersaurem Baryt, ebenso von salpetersaurem Silberoxyd gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend getrübt wird. — Behufs specieller Prüfung auf Iodverbindungen verfährt man folgendermaassen. Man löst 10 Grm. von dem Salze in der vierfachen Menge Wasser, giesst nachhin die Hälfte von dieser Lösung in ein Kelchglas und fügt dazu etwas von einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Stärkelösung — eine violette Färbung würde auf die gleichzeitige Anwesenheit entweder von Iodnatrium und iodsaurem Natron oder von Iodnatrium und von salpetrigsaurem Natron hinweisen. Bei nicht eintretender Reaction theilt man die zweite Hälfte von der Lösung abermals in zwei Portionen, fügt zu beiden etwas von dem angesäuerten Stärkeschleim zu, versetzt hierauf die eine Portion mit einem Tropfen aufgelösten salpetrig-

sauren Kalis (eine violette Färbung beweist die Anwesenheit von Iodnatrium), die andere, unter Umrühren mit einem Glasstabe, tropfenweise mit Schwefelwasserstoffwasser (die gleiche Reaction beweist die Anwesenheit von iodsaurem Salze).

## 8. Chlorsaures Natron.



$NaO\,ClO^5$ oder $ClO^3Na$ = 106,5.

*Natrum chloricum. Chloras natricus.*

Chlorsaures Natron.

§ 241. In ähnlicher Weise wie chlorsaures Kali, durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Natron, kann das chlorsaure Natron nicht gewonnen werden, weil es von dem in diesem Falle gleichzeitig entstehenden Chlornatrium nicht getrennt werden kann, da beide fast gleiche Löslichkeit besitzen. Man muss einen Umweg einschlagen und befolgt zu diesem Zwecke am besten das zuerst von Hopfer de l'Orme empfohlene Verfahren. 10 Th. Weinsäure werden in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, darauf zu dieser Lösung von einer ebenfalls heissen Auflösung von reinem krystallisirten kohlensauren Natron in gleichviel Wasser so lange zugesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist (man wird ungefähr 18—19 Th. vom Natronsalz bedürfen), endlich zu der neutralen Flüssigkeit noch 10 Th. gelöste Weinsäure zugefügt. Die so erhaltene Lösung von 2fach-weinsaurem Natron wird nun siedend heiss mit einer bereit stehenden concentrirten siedend heissen Lösung von 16 Th. chlorsaurem Kali vermischt und das Ganze durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Ganze in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen ist, gegeben, abtropfen gelassen, der zurückgebliebene Weinstein durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser ausgesüsst und die abgeflossene Flüssigkeit endlich soweit verdunstet, bis der Rückstand im Ganzen etwa nur noch das Doppelte von dem aufgewandten chlorsauren Kali beträgt. Man lässt abermals erkalten, trennt die Flüssigkeit von einer geringen Menge abgeschiedenen Weinsteins, fügt kohlensaures Natron bis zur schwachen alkalischen Reaction zu und lässt endlich an einem mässig warmen Orte allmälig verdunsten und krystallisiren. — Auf den in dem Verdrängungstrichter zurückgebliebenen fein krystallisirten Weinstein wird, behufs vollständiger Entfernung allen chlorsauren Salzes, zu wiederholten Malen destillirtes Wasser aufgegossen, bis eine Probe der abfliessenden Flüssigkeit mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure keine gelbe Färbung weiter erleidet. Er wird dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet, getrocknet und als reinster Weinstein aufbewahrt.

Eigenschaften

Das chlorsaure Natron krystallisirt in wasserleeren farblosen, oft tafelförmig verkürzten Würfeln mit Tetraëder- und Dodekaëderflächen, enthält in 100 Th. 29,1 Natron und 70,9 Chlorsäure, ist in Wasser sehr und auch in schwachem Weingeist löslich. Die Auflösung schmeckt kühlend salzig, ist farb- und geruchlos, neutral, wirkt weder farb- noch geruchzerstörend und wird durch kein Reagens getrübt, durch Chlorwasserstoffsäure gelb gefärbt unter Entwickelung eines grünlich-gelben Gases von starkem chlorähnlichen Geruche. — Die Mischung mit brennbaren Stoffen erfordert dieselben Vorsichtsmaassregeln wie beim entsprechenden Kalisalze (vgl. S. 496).

und Erkennung.

Man erkennt das chlorsaure Natron als solches an der Krystallform, dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohle, der dabei auftretenden orangegelben Färbung der Flamme, ebenso an der vollständigen Auflöslichkeit in 3 Th. Wasser und der oben erwähnten gelben Färbung dieser Auflösung beim Zufügen von unverdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure.

Chlor-natron.

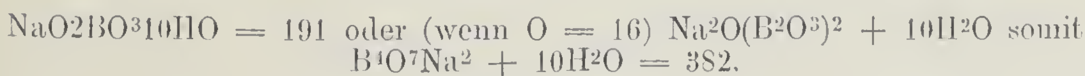
§ 242. Chlornatron. Mit dem chlorsauren Natron und mit dem Chlornatrium (vgl. § 246) ist das sogenannte Chlornatron (*Natrum chloratum*) nicht zu verwechseln, welches man in flüssiger Form erhält, entweder durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in 10 Th. Wasser bis zur beginnenden gelblichen Färbung, oder durch Fällung einer mittelst der 10fachen Wassermenge bereiteten Chlorkalklösung (vgl. § 268) durch eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron. Diese Flüssigkeit, gewöhnlich *Liqueur de Labaraque* genannt, enthält im Wesentlichen Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron. Letzteres ist der Träger der bleichenden, geruchzerstörenden und fäulnisshemmenden Wirksamkeit, um derentwillen das Mittel in der Haushaltung, in der Technik und in der Medicin angewandt wird. Es kommt in dieser Beziehung mit der Javelle'schen Lauge (*Eau de Javelle*) überein, welche in ähnlicher Weise mit Anwendung von kohlensaurem Kali bereitet wird.

*Eau de Javelle.*

Beide Flüssigkeiten, die Chornatron- und die Chlorkaliflüssigkeit, sind in Betreff ihres wesentlich wirksamen Gemengtheiles, des unterchlorigsauren Salzes, leicht zu erkennen und von einer Lösung des chlorsauren Natrons oder chlorsauren Kalis zu unterscheiden, sowohl am Geruche und der bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier, als auch an der gelben Färbung und augenblicklichen Entwickelung von Chlor beim Zusatz von wenig stark verdünnter Salzsäure. — Der *Liquor Natri chlorati Ph. Germ.**) soll ½ % wirksames Chlor enthalten. Um dieses zu controliren, giebt man 1 Grm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul in ein Kölbchen, darauf 10 Grm. Wasser, schüttelt bis zur Auflösung, fügt dann allmälig und unter Umschütteln 25 Grm. von dem Präparate hinzu, säuert schliesslich und allmälig mit offic. Salzsäure an, verschliesst das Gefäss mit einem paraffingetränkten Korke, schüttelt eine kurze Weile und prüft nun die Mischung, wofern dieselbe einen deutlichen Geruch nach Chlor nicht wahrnehmen lässt, mit einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalze — es darf keine Bläuung und noch weniger ein blauer Niederschlag entstehen, gegenfalls ist der Gehalt an wirksamem Chlor geringer als oben angegeben. — Anstatt des Eisensalzes kann auch die doppelte Menge einer gut beschaffenen offic. Eisenchlorürlösung, welche man mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt, benutzt werden.

*) Die genannte Pharmakopöe lässt das Präparat durch unmittelbares Vermischen der trüben Chlorkalkmischung mit der Lösung des kohlensauren Natrons bereiten. Dies ist aber durchaus incorrect, wegen des stets reichen Gehalts des Chlorkalks an Kalkhydrat, welches zur Entstehung nicht allein eines übermässigen Absatzes, sondern auch von Natronhydrat Veranlassung giebt. Es ist vielmehr zweckmässig, eine abgeklärte Chlorkalklösung zu benutzen und solche nicht unter Anwendung von 100 (wahrscheinlich ein Druckfehler), sondern von 900 Wasser auf 20 Chlorkalk (mit einem Gehalt von 25 % wirksamen Chlors) herzustellen. Nach 24stündiger Ruhe wird die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers in ein anderes Gefäss abgelassen, dann von einer conc. Lösung von kohlensaurem Natron, so lange als noch Trübung erfolgt, zugegeben, die Mischung nochmals zum Abklären bei Seite gestellt und schliesslich klar abgelassen.

## 9. Officinelles borsaures Natron.



$$NaO2BO^3 10HO = 191 \text{ oder (wenn } O = 16) \; Na^2O(B^2O^3)^2 + 10H^2O \text{ somit}$$
$$B^4O^7Na^2 + 10H^2O = 382.$$

(Borax. *Natrum biboricum. Biboras natricus. Borax.*)

Borax.

§ 243. Der Borax wurde in früherer Zeit fast ausschliesslich aus dem über Ostindien in den Handel kommenden natürlichen Borax (Tinkal) durch einen Reinigungsprocess gewonnen. Gegenwärtig wird aber der meiste Borax durch Neutralisatien der Borsäure aus den Lagunen Toscanas (vgl. S. 172) mit kohlensaurem Natron dargestellt, und kommt in dem Handel in farb- und geruchlosen, schiefen, rechtwinkeligen Säulen (2- und 1gliedrig) oder deren Bruchstücken vor, welche oberflächlich etwas ver-

Borax.

wittert sind, daher mehlig-weiss erscheinen. Die Krystalle (prismatischer Borax, auch gemeiner und raffinirter Borax genannt) enthalten in 100 Th. 16,23 Natron, 36,65 Borsäure und 47,12 Wasser. Sie sind in 2 Th. kochendem, 12 Th. kaltem Wasser (nach Michel und Kraft in 25½ Th. Wasser von 15° C. zu einer Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 1,0199 beträgt), nicht in Weingeist löslich. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, bläuet rothes Lackmuspapier, bräunt Curcumapapier, färbt Veilchensaft grün und bringt in den Auflösungen der meisten Salze, welche andere Basen als Natron, Kali und Ammoniumoxyd enthalten, Niederschläge von wenig löslichen borsauren Salzen hervor, deren Gehalt an Borsäure je nach der geringeren oder grösseren Verdünnung der Lösungen schwankt. Gegen Auflösungen gewisser Metalle (z. B. Gold, Silber, Quecksilber) verhält sich eine verdünnte Boraxlösung fast wie die Auflösung eines säurefreien Alkalis und fällt das Metall im säurefreien oxydirten Zustande nieder. Ausserdem besitzt Borax noch die besondere Eigenthümlichkeit, den Schleim vom arabischen Gummi, isländischen Moos, Salep beträchtlich zu verdicken. So sind schon 2—3 Gran Borax hinreichend, 1 Loth Gummischleim in eine elastische, an den Fingern nicht klebende Masse zu verwandeln. Ein Zusatz von Zucker oder Honig hebt diese Wirkung auf. Gepulverter Borax wird auch als Reinigungsmittel (Waschpulver) beim Waschen benutzt, wobei seine Wirksamkeit eben durch die alkalische Reaction bedingt ist. — Lässt man eine heiss bereitete Auflösung von Borax bei einer Temperatur über + 30° krystallisiren, so schiesst er in oktaëdrischen Krystallen (oktaëdrischer Borax) an, welche nur 31 % Wasser enthalten.

In der Hitze bläht sich der Borax stark auf und verwandelt sich in eine weisse lockere Masse (gebrannter Borax), in stärkerer Hitze schmilzt er zu einem farblosen, sehr zähflüssigen Glase. Dieser hat die Eigenschaft, beim Schmelzen viele Metalloxyde aufzulösen, und zwar meist unter eigenthümlicher Färbung, daher auch die Anwendung des Boraxes bei Löthrohrprüfungen und beim Löthen von Gold, Silber und Eisen.

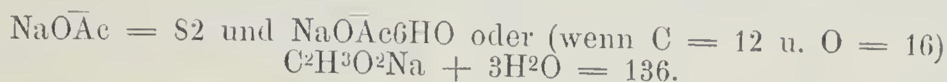
Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt den Borax als solchen leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platindraht vor dem Löthrohre: er bläht sich auf, krümmt und windet sich mannigfaltig und schmilzt endlich zu einer durchsichtigen Perle. Im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen dreifach-gewässerter Schwefelsäure befeuchtet, dann mit Weingeist übergossen, ertheilt er diesem die Eigenschaft, mit schön grüner Flamme zu brennen.

Man ermittelt die Reinheit mittelst Schwefelwasserstoffwassers, kohlensauren Natrons, salpetersauren Baryts und salpetersauren Silberoxyds. Man vermischt zu diesem Behufe 50—60 K.-C. von der wässerigen Lösung (1 : 15) mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser und verschliesst das Gefäss — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit, noch auch bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen reiner Salzsäure irgend eine Trübung eintreten — gegenfalls enthält das Salz metallische Einmengungen. — Man fügt zu einer kleiner Probe von der Auflösung etwas aufgelöstes kohlensaures Natron und erwärmt — die Mischung muss klar bleiben — gegenfalls sind Salze mit erdiger Basis eingemengt. — Man verdünnt eine kleine Probe von der Lösung in einem Probirglase mit vielem Wasser und fügt dann etwas aufgelösten salpetersauren Baryt zu — die Mischung muss ungetrübt bleiben — das Gegentheil würde auf phosphorsaure oder schwefelsaure Salze hinweisen, und zwar auf letztere, wenn die Trübung beim Zusatz von freier Salpetersäure nicht verschwindet. — Man giebt etwas von der Lösung in einen Reagir-

cylinder, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure zu und darauf einige Tropfen Höllensteinlösung — es darf keine Trübung stattfinden (Abwesenheit von Chloralkalimetallen).

## 10. Essigsaures Natron.



$Na\bar{O}\bar{A}c = 82$ und $Na\bar{O}\bar{A}c6HO$ oder (wenn $C = 12$ u. $O = 16$) $C^2H^3O^2Na + 3H^2O = 136$.

(*Natrum aceticum. Acetas natricus. Terra foliata Tartari crystallisata.*)

**Essigsaures Natron.**

§ 244. Das zur unmittelbaren arzneilichen Anwendung bestimmte essigsaure Natron wird in pharmaceutischen Laboratorien am zweckmässigsten durch Neutralisation von verdünnter Essigsäure oder concentrirtem Essig mit reinem kohlensauren Natron, Verdunsten und Krystallisirenlassen gewonnen. Zur Darstellung essigsaurer Präparate, als des conc. Essigs, der stärksten Essigsäure und des Essigäthers, kann man das im Handel vorkommende Salz (Rothsalz, wegen seiner Anwendung zur Bereitung der sogenannten Rothbeize) verwenden, nachdem man sich durch vorgängige Prüfungen überzeugt hat, dass es frei ist von Empyreuma, auch nicht erheblich durch Chlornatrium oder schwefelsaures Natron verunreinigt ist.

Das krystallisirte essigsaure Natron bildet farb- und geruchlose, spiessige oder säulenförmige Krystalle (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th. 22,87 Natron, 37,64 Essigsäure und 39,49 Wasser enthalten, in trockner warmer Luft verwittern, bei nahehin 100⁰ schmelzen und allmälig alles Wasser verlieren. Es wird dann wieder fest und kommt erst etwas über 300⁰ C. in den feurigflüssigen Fluss. Darüber hinaus wird es zersetzt. Die Krystalle sind in 2—3 Th. kalten Wassers, in der Hälfte kochenden Wassers löslich. Die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, wird durch Eisenchloridlösung geröthet. Es ist auch etwas in Weingeist löslich und wird aus solcher Lösung durch Aether gefällt.

**Dessen Erkennung und Prüfung**

Man erkennt das essigsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen Eisenchloridlösung und gegen ein Gemisch aus gleichviel Weingeist und concentrirter Schwefelsäure. — Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, verkohlt endlich unter Zurücklassung eines alkalischen Rückstandes, welcher die Löthrohrflamme gelb färbt. Das Verhalten gegen Eisenchloridlösung ist oben angegeben. Wird etwas von dem Salze in einen Reagircylinder, worin von einer ex tempore bereiteten Mischung aus gleichviel starkem Weingeist und conc. Schwefelsäure enthalten, eingetragen und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt, so wird sofort der bekannte Geruch nach Essigäther wahrnehmbar (nächster Unterschied von ameisensaurem Salze). — Die gute Beschaffenheit wird erkannt an der vollkommenen Auflöslichkeit in 3 Th. Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch kohlensaures Natron, auch beim Erwärmen, keine Trübung erleidet, durch Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt wird, und auch nach vorgängigem Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure durch Silber- und Barytlösung entweder gar keine oder doch nur eine unbedeutende Trübung erfährt.

---

## 11. Saures weinsaures Natron.

$NaOHO, C^8H^4O^{10} 2HO$ oder (wenn C = 12 u. O = 16) $C^4H^5O^6Na, H^2O$ = 190.

(*Natrum bitartaricum, Tartras hydrico-natricus.*)

Saures weinsaures Natron.

§ 245. Das saure weinsaure Natron ist in neuerer Zeit anstatt des sauren weinsauren Kalis, vor dem es in arzneilicher Beziehung viele Vorzüge hat, in Anwendung gekommen. Um es zu gewinnen, bereitet man eine Lösung von 2 Pfund Weinsäure in 5 Pfund heissem Wasser, filtrirt die Lösung durch weisses Fliesspapier, süsst das Filter mit etwas Wasser aus, theilt das vermischte Filtrat in zwei gleiche Portionen, neutralisirt die eine, nachdem sie zuvor wieder erhitzt worden ist, mit einer ebenfalls heissen Lösung von kohlensaurem Natron (man wird auf 1 Theil Weinsäure sehr nahe 2 Theile krystallisirtes Natronsalz bedürfen) und mischt zu dieser neutralen Flüssigkeit die andere Portion hinzu. Nach 24 Stunden giesst man die breiig gewordene Mischung auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abtropfen und presst darauf das auf dem Tuche zurückgebliebene Salz in einer Presse mit zinnernen Pressschaalen wohl aus. Man breitet es dann in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier aus und lässt in mässiger Wärme trocken werden. Die Mutterlaugen werden durch Verdunstenlassen bis zur Salzhaut concentrirt, darauf an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt und mit den gewonnenen Krystallen wie im Vorhergehenden verfahren. Die letzte, etwas gefärbte Mutterlauge wird weggegeben oder, wenn man die darin noch enthaltene Weinsäure nicht verlieren will, mit einer heissen Lösung von einer angemessenen Menge schwefelsauren Kalis versetzt, wodurch noch eine kleine Quantität reinen sauren weinsauren Kalis gewonnen wird.

Dessen Eigenschaften.

Das also bereitete saure weinsaure Natron bildet ein aus feinen Krystallnadeln bestehendes krystallinisches weisses Pulver, enthält in 100 Theilen 16,40 Natron, 70 Weinsäure und 13,60 Wasser, schmeckt stark sauer, löst sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser auf, und ist in Folge dieser grösseren Löslichkeit in arzneilicher Beziehung dem sauren weinsauren Kali weit vorzuziehen, eignet sich auch besser als die Weinsäure zu sogenannten Brausepulvern, und zwar in dem Verhältnisse von 2 Th. desselben auf 1 Th. zweifach-kohlensaures Natron.

Erkennung und Prüfung des sauren weinsauren Natrons.

Man erkennt das saure weinsaure Natron als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech, gegen Wasser und essigsaure Kaliflüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es und hinterlässt einen stark alkalischen Rückstand, welcher die darüber gerichtete Löthrohrflamme gelb färbt. Mit 12—15 Th. Wasser erwärmt, giebt es eine Auflösung, welche beim Erkalten nichts absetzt, beim Vermischen mit essigsaurer Kaliflüssigkeit dagegen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag liefert.

Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der 15fachen Menge heissen Wassers zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, woraus beim Erkalten nichts niederfällt, und welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Baryt- und Silbersalzlösung nicht verändert wird.

## 12. Chlornatrium

NaCl = 58,5.

(Kochsalz, salzsaures Natron, *Chloretum natricum, Natrium chloratum, Sal commune s. culinare.*)

Chlornatrium.

§ 246. Das Chlornatrium kommt in grosser Menge natürlich vor und wird je nach seinem Ursprunge Steinsalz (*Sal Gemmae*), Seesalz (*Sal marinum*), Soolsalz (*Sal Muriae*) genannt. Im reinsten Zustande

besteht es in 100 Th. aus 40 Natrium und 60 Chlor, und ist demnach, streng genommen, kein Salz, sondern eine binäre Verbindung aus zwei Elementen. Die für dasselbe auch übliche Benennung: salzsaures Natron, ist davon hergenommen, dass es in Berührung mit einer wasserhaltigen starken Säure (z. B. Schwefelsäure) wirklich in Salzsäure (Chlorwasserstoff) und Natron zerfällt, was aber nur unter gleichzeitiger Wasserzersetzung geschehen kann, und ebenso auch durch Aufeinanderwirken beider Zersetzungsproducte wieder entsteht. Chlornatrium.

Das im Handel vorkommende Kochsalz ist fast immer mehr oder weniger durch geringe Mengen fremder Salze (Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, salzsaure Magnesia) verunreinigt; das weisse Soolsalz enthält am wenigsten von diesen Beimischungen, noch weniger das in farblosen, durchsichtigen Würfeln vorkommende Steinsalz (spec. Gew. etwas über 2), daher man dieses letztere auswählen muss, wo es sich um die Anwendung chemisch-reinen Chlornatriums handelt. Das Chlornatrium ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich löslich (100 Th. Wasser von $0^0$ lösen 36 Th., 100 Th. Wasser von $+ 100^0$ nehmen 39 Th. auf); daher man es nicht wie bei den meisten andern Salzen durch Abkühlenlassen der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt erhalten kann, sondern nur durch langsames Verdunsten, wo es sich dann auf der Oberfläche in Gestalt von Würfeln, Oktaëdern, hohlen vierseitigen Pyramiden, auch wohl treppenförmigen Krystallen, von aneinander gereihten kleinen Würfeln gebildet, abscheidet. Diese Krystalle enthalten kein chemisch-gebundenes Wasser. Lässt man aber eine gesättigte Kochsalzlösung in niederer, — $10^0$ nicht übersteigender Temperatur stehen, so schiessen daraus grosse 6seitige Tafeln an, welche nach Fuchs 6, nach Mitscherlich 4 Aequiv. Krystallwasser enthalten. Ueber — $10^0$ werden dieselben zersetzt, das Wasser scheidet sich aus und es entsteht ein Haufwerk kleiner Würfel. In Weingeist ist das Chlornatrium wenig löslich; von 96procentigem Weingeist bedarf es in der Kälte gegen 600 Th., von 75procentigem 107 Th. zur Lösung. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist das Chlornatrium fast vollständig unlöslich, daher es auch aus einer gesättigten wässerigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung im Zustande eines blendendweissen feinen krystallinischen Pulvers ausgefällt werden kann. Dieses wird in einem unterhalb durch etwas Asbestlose verschlossenen Verdrängungstrichter gesammelt, nach Abfliessen aller Flüssigkeit die anhängende Salzsäure mittelst einer gesättigten Kochsalzlösung verdrängt und das zurückgebliebene krystallinische Pulver schliesslich getrocknet. Die erste abgeflossene saure Flüssigkeit kann als rohe Salzsäure benutzt werden. Eigenschaften des Chlornatriums.

Hat man Veranlassung reines Chlornatrium herzustellen, so kann es ausser in der eben angegebenen Weise auch folgendermaassen geschehen: Man löst 100 Th. gutes Kochsalz in 260 Th. Wasser, mischt von einer Lösung von Chlorbaryum in der doppelten Menge Wasser so viel hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt ausgefällt ist, lässt dann absetzen und filtrirt durch ein vorher genässtes Filter. Das Filtrat wird erwärmt, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bis zur wahrnehmbaren alkalischen Reaction versetzt, abermals absetzen gelassen, filtrirt und das Filtrat nach vorsichtiger Neutralisation mit reiner Salzsäure langsam bis auf einen geringen Rückstand an Flüssigkeit verdunstet. Die gesammten Krystalle werden auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand gesammelt und

letzteres nach dem Abtropfen aller Flüssigkeit mit dem Inhalt in einem Spahnsiebe auf Fliesspapier ausgebreitet an einem warmen Orte ausgetrocknet. Die abgeflossene Mutterlauge wird verworfen.

Die wässerige Kochsalzlösung ist vollkommen neutral und wird durch alle Salze zerlegt, deren metallische Basis mit Chlor eine unlösliche oder wenig lösliche Verbindung eingeht, so durch Silber-, Wismuth- und Bleioxydsalze und ebenso durch Quecksilberoxydulsalze. — Eine bei + 14° gesättigte wässerige Kochsalzlösung, welche 26,27 % Salz (auf 100 Wasser 36 Salz) enthält, hat bei solcher Temperatur ein specifisches Gewicht = 1,205; 1000 Cubik-Centimeter davon enthalten 318,4 Grmm. Salz.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Chlornatrium leicht an seiner Eigenschaft, beim Aufstreuen auf glühende Kohlen ein Geräusch von sich zu geben, wobei es umhergeworfen wird; man nennt dieses Verhalten Verknistern oder Decrepitiren; es rührt daher, dass zwischen den einzelnen Kryställchen Feuchtigkeit sich eingeschlossen findet, welche beim Erwärmen in Dampf sich verwandelt, wodurch die Theilchen auseinandergetrieben werden. Die Löthrohrflamme wird dadurch orangegelb gefärbt (Unterschied von Chlorkalium). Die Lösung im Wasser wird auch bei grössester Verdünnung durch Silberlösung weiss getrübt; die Trübung wird durch Salpetersäure nicht aufgehoben, wohl aber sogleich durch Aetzammoniak. — Die Reinheit ergiebt sich aus dessen Trockensein, rein weisser Farbe und vollständiger Löslichkeit in 3 Th. reinen Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit, welche gegen kohlensaures Natron ($\alpha$), Chlorbaryumlösung ($\beta$), Indigolösung ($\gamma$), Schwefelwasserstoffwasser ($\delta$), Chlorwasser und Chloroform ($\varepsilon$) nachstehendes negatives Verhalten zeigt.

$\alpha$. Man füllt einen weiten Reagircylinder bis zu $1/3$ mit der Lösung, fügt gleichviel von einer Lösung von kohlensaurem Natron (1 : 2) hinzu, schüttelt und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser — es darf keine Trübung eintreten, auch kein ammoniakalischer Geruch sich wahrnehmen lassen (Abwesenheit von erdigen und ammoniakalischen Salzen).

$\beta$. Man verdünnt etwas von der Lösung mit reinem Wasser, tröpfelt Chlorbaryumlösung hinzu und schüttelt — die Mischung muss ungetrübt bleiben (Abwesenheit von Schwefelsäuresalzen).

$\gamma$. Man giebt etwas von der Lösung in einen Reagircylinder, fügt einen Tropfen schwefelsaure Indigolösung, darauf etwas dreifach-gewässerte reine Schwefelsäure hinzu, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser — die bläuliche Farbe darf nicht verschwinden (Abwesenheit von Salpetersäure).

$\delta$. Man giebt 50—60 K.-C. von der Lösung in ein Setzkölbchen, mischt nahehin gleichviel klares gutes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, verschliesst das Gefäss und stellt es durch längere Zeit bei Seite — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten, solches auch bei nachherigem Zusatze von Salzsäure nicht stattfinden (Abwesenheit schädlicher Metalle).

$\varepsilon$. Man giebt einige Tropfen Chloroform in einen Reagircylinder, darauf 20—30 K.-C. von der fraglichen Lösung, fügt dann tropfenweise Chlorwasser hinzu und schüttelt nach Zusatz eines jeden Tropfens von diesem letztern — das Chloroform muss von Anfang an ungefärbt bleiben (Abwesenheit von Iod und Brom).

---

Das im Verkehr als Koch- oder Speisesalz vorkommende Chlornatrium entspricht nicht allen diesen Anforderungen, namentlich nicht den unter $\alpha$ in erster Linie und unter $\beta$ angeführten Verhältnissen. Es finden sich, wie schon erwähnt, darin stets grössere oder geringere Spuren von Kalk- und Magnesiasalzen, welche beim Erwärmen der Lösung mit kohlensaurem Natron eine Trübung veranlassen, und ebenso fehlen auch niemals grössere oder geringere Spuren von Schwefelsäuresalzen, welche eben durch Chlorbaryumlösung angezeigt werden. Je geringer diese Reactionen, desto besser ist die Waare. Ein absolut negatives Verhalten

den übrigen Prüfungen gegenüber, ist aber unbedingt erforderlich, wenn die Waare als Würzmittel der Speisen dienen soll (vgl. ausserdem Handb. etc. S. 245 u. ff.).

## 13. Iodnatrium.



NaI = 150.

(*Natrium iodatum, Iodetum natricum,* fälschlich auch *Natrum hydroiodicum.*)

Iodnatrium.

§ 247. Das Iodnatrium kann in ähnlicher Weise wie Iodkalium durch Zersetzung einer Lösung von Eiseniodür mittelst kohlensauren Natrons bereitet werden, indem man in eine siedende Lösung von 7 Gewichtstheilen krystallisirten kohlensauren Natrons die mittelst 6 Gewichtsth. Iod gewonnene Eiseniodürlösung langsam einträgt, und im Uebrigen, wie bei Iodkalium S. 511 angegeben, verfährt. Das Iodnatrium krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Aeq. Krystallwasser. In höherer Temperatur (zwischen 40 und 50 ° C.) krystallisirt es in wasserfreien würfeligen Krystallen. Da das Salz im Wasser nicht allein sehr löslich, sondern auch sehr hygroskopisch ist, so wird in den pharmaceutischen Laboratorien die in obiger Weise gewonnene Lösung gewöhnlich zur Trockne verdunstet.

Das in letzterer Weise gewonnene Iodnatrium ist ein weisses krümeliges Salzpulver von schwachem Geruche nach Iod. Es ist weit leichter zersetzbar als Iodkalium und giebt beim Schmelzen in offenen Gefässen, unter Aufnahme von Sauerstoff Iod ab. Sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es in feuchter Luft allmälig zersetzt; es färbt sich röthlich, indem kohlensaures Natron entsteht und Iod frei wird. Auch in Weingeist ist es sehr löslich.

Dessen Erkennung und Prüfung.

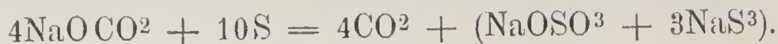
Man erkennt das Iodnatrium als solches an der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beim Eintröpfeln in höchst rectificirten Weingeist und ebenso auch in eine kaltgesättigte Lösung von saurem weinsaurem Natron keine Fällung erleidet. Fügt man in einem Reagircylinder zu einem Tropfen von der Lösung zunächst ein wenig Chlorwasser, darauf Chloroform und dann Wasser, schüttelt und lässt dann absetzen, so sammelt sich am Boden das Chloroform an und erscheint durch aufgenommenes Iod prachtvoll carmoisinroth gefärbt. — Die nähere Prüfung auf Reinheit kann erforderlichen Falls ganz ähnlich wie beim Iodkalium mittelst Weingeists und schwefelsauren Silberoxyds ausgeführt werden. Von letzterem Reagens müssen aber auf 10 Decigrm. des fraglichen Salzes mindestens 12 Decigramme genommen werden, oder auch von beiden nur halb soviel.

## 14. Schwefelnatrium

(Natronschwefelleber. *Natrium sulfuratum.*)

§ 248. Natronschwefelleber ist nur allein von Ph. Gall. unter den Namen *Sulfure de Sodium, Trisulfure de Sodium impur* aufgenommen worden und soll bereitet werden durch Zusammenschmelzen von 14 Th. wasserleerem kohlensauren Natron und 10 Th. Schwefel. Es ist hierzu eine stärkere Hitze als bei Anwendung von kohlensaurem Kali erforderlich, eiserne Schmelzgefässe daher nicht anwendbar; das Schmelzproduct enthält neben Dreifach-Schwefelnatrium nur noch schwefelsaures Natron, ist übrigens im äussern Ansehen der Kalischwefelleber gleich, verhält sich auch gegen Wasser und verdünnte Säuren ähnlich. — Die obigen Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Materialien entsprechen sehr nahe den stöchio-

metrischen Verhältnissen von 4NaO CO² (= 212) auf 10S (= 160) und der Vorgang entspricht bei der erforderlichen hohen Temperatur der Gleichung:



$$4NaO\,CO^2 + 10S = 4CO^2 + (NaOSO^3 + 3NaS^3).$$

Da anfangs immer etwas Schwefel verbrennt, so dürfte die Anwendung eines geringen Ueberschusses nicht unzweckmässig sein, also etwa 11 Gewth. anstatt 10.

Werden einige Gramme von dem Präparate in der 3—4 fachen Menge heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit dem doppelten Gewichte höchstrectificirten Weingeistes gemischt, so wird schwefelsaures Natron abgeschieden, welches durch eine specielle Prüfung leicht als Natronsalz erkannt werden kann.

---

Die Ph. Gall. hat ausserdem noch aufgenommen

Reines Schwefelnatrium.

a. Krystallisirtes Einfach-Schwefelnatrium (*Sulfuretum sodicum crystallisatum, Monosulfure de Sodium crystallisé*) NaS9HO = 120 oder $Na^2S + 9H^2O$ = 240. Um diese Verbindung darzustellen, bringt man in eine etwas weitmündige Flasche eine beliebige Menge Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew., stellt die Flasche in eine Schaale, worin Wasser von 50—60° C. Temperatur enthalten ist und lässt nun langsam Schwefelwasserstoffgas so lange einströmen (S. 125), bis ein wenig von der mittelst einer Pipette (Fig. 116) herausgenommenen Flüssigkeit in eine verdünnte Lösung von Manganchlorür gebracht gleichzeitig mit einem blassröthlichen Niederschlag auch Schwefelwasserstoff, durch den Geruch erkennbar, ausgiebt. Man unterbricht nun die Gaszuführung, verschliesst das Gefäss luftdicht mit feuchter Blase oder feuchtem Pergamentpapier und stellt das Ganze zum langsamen Erkalten durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit werden die entstandenen Krystalle in einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen und darauf in einem weitmündigen Gefässe mit gut schliessendem Glasstöpsel, welcher mit geschmolzenem Paraffin überstrichen ist, verwahrt. — Es sind farblose oder fast farblose, frisch bereitet durchsichtige und stark glänzende Krystalle (Quadratoktaëder), im Wasser unter starker Abkühlung reichlich löslich, ebenso auch in erwärmtem rectificirten Weingeist. Die verdünnte wässerige Lösung giebt mit Manganchlorürlösung einen blassfleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoff, erzeugt in Lösungen von Kalksalzen einen weissen Niederschlag von Kalkhydrat, ebenso in Magnesiasalzlösungen. Die überstehende Flüssigkeit enthält nun zugleich mit dem entstandenen Natronsalze Natriumsulfhydrat und giebt daher beim Zusammenbringen mit Manganchlorürlösungen Schwefelwasserstoffgas aus (J. Pelouze in Zeitschrift für analyt. Chemie. B. VI, S. 219). — Reine Natriumsulfhydratlösung wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige verdünnte Lösung von Aetznatron bis zur Sättigung, d. h. bis die Flüssigkeit Bittersalzlösung nicht mehr fällt.

Fig. 116.



Fünffach-Schwefelnatrium.

b. Aufgelöstes Fünffach-Schwefelnatrium (*Quinti-sulfuretum sodicum solutum. Quintisulfure de Sodium en solution*) $NaS^5 + xAq$. Es soll bereitet werden durch Kochen von 13 Gewichtsth. sublimirtem Schwefel mit einer Auflösung von 24 Gewichtsth. des vorhergehenden Salzes in 20 Gewth. Wasser, Erkaltenlassen und Filtriren. Das spec. Gew. soll = 1,34 sein; die Flüssigkeit enthält nahehin ⅓ ihres Gewichts an Fünffach-Schwefelnatrium. — Natürlicher Weise kann anstatt der Lösung der Krystalle auch die von diesem letztern abgegossene Mutterlauge benutzt werden. Man hat in solchem Falle nur darauf zu sehen, dass Schwefel ungelöst zurückbleibe und vor dem Filtriren das spec. Gew. durch Zusatz von Wasser regulirt sei. Im Uebrigen giebt dieselbe Pharmakopöe auch zu, dass in solchen Fällen, wo die Anwesenheit von unterschwefligsaurem Natron nicht hinderlich, das Präparat auch unmittelbar durch Behandlung von Schwefel mit der dreifachen Menge Aetznatronlauge von 1,33 bereitet

werde. Das specifische Gewicht einer in dieser Weise erhaltenen Lösung zeigt nach Angabe der Ph. Gall. ein spec. Gew. = 1,41; der Gehalt an Fünffach-Schwefelnatrium ist aber derselbe. Diese letztere Lösung wird durch Weingeist gefällt (unterschwefeligsaures Natron).

## 17. Lithium.

Li = 7.

§ 249. **Lithium** macht im oxydirten Zustande (Lithiumoxyd, Lithion, Lithon, Lithine) einen sparsamen Bestandtheil mancher Gesteine (daher der Name, abgeleitet vom griechischen Worte *λίθος*, Stein) aus, so des Petalits, Spodumens, Lepidoliths u. a., worin es als kieselsaure Verbindung enthalten ist, des Triphyllins und Amblygonits, worin es mit Phosphorsäure verbunden sich findet. Viele Mineralquellen enthalten nicht unerhebliche Spuren von Lithiumverbindungen und zwar wesentlich Chlorlithium, so die Murquelle zu Baden-Baden, worin in 1000 Gewth. so viel Chlorlithium als 0,05 Gewth. Lithium entspricht (Bunsen). Eine noch lithiumreichere Mineralquelle ist in der Nähe von Redrouth in Cornwall entdeckt worden, denn diese enthält nach W. O. Miller in 1 Gallone (etwas über 4 $^1/_2$ Liter) 25 Grains (= 1684 Milligrm.) Chlorlithium und liefert in 24 Stunden so viel Wasser als 400 Kilogrm. davon entspricht (vgl Chem. Centralbl. 1868, S. 543). Auch in Meteoriten ist die Anwesenheit von Lithium mehrfach nachgewiesen worden. — Das Lithion wurde zuerst 1827 von Arfvedson zunächst im Petalit endeckt. Das Metall selbst ist aber erst in neuerer Zeit von Bunsen aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrischem Wege abgeschieden worden. Es ist silberweiss, zäh und sehr dehnbar, besitzt unter allen Metallen, überhaupt unter allen festen Körpern, das niedrigste spec. Gew., nämlich sehr nahe 0,59. Es schmilzt bei 180$^0$ C., ist in Rothglühhitze noch nicht verdampfbar; geschieht letztere Erhitzung bei Luftzutritt, so entzündet es sich und verbrennt mit weissem höchst intensivem Lichte zu Lithiumoxyd = LiO = 15 oder (wenn O = 16) $Li^2O$ = 30, mit Wasser in Berührung geht es ohne Entzündung und ohne zu schmelzen in Lithiumoxydhydrat = LiOHO oder LiHO = 24 über, welches im Wasser gelöst bleibt und nach Abdunstung des Wassers durch weitere Erhitzung das Hydratwasser nicht abgiebt, ähnlich wie Kali- und Natronhydrat. *Lithium und dessen Gewinnung.*

Zur Gewinnung von kohlensaurem Lithion, in welcher Form das Lithion zunächst aus den dasselbe enthaltenden Mineralien ausgebracht wird, benutzt man mehrentheils den an manchen Stellen ziemlich massig vorkommenden Lepidolith, ein glimmerartiges Mineral (daher auch Lithionglimmer genannt), welches wesentlich aus Kieselsäure in Verbindung mit Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kali und Lithion (3—4 Proc.) besteht. Von den verschiedenen zu diesem Zwecke angewendeten Operationsmethoden dürfte das Verfahren von K. v. Hauer, welches auch in pharmaceutischen Laboratorien leicht ausführbar ist, das zweckmässigste sein (vgl. Journ. f. pr. Chemie B. 68, S. 312, ebenso Dingler's polytechn. Journ. B. 142, S. 237; ferner Pharmac. Centr.-halle 1876, S. 434).

---

Die Lithiumsalze (Sauerstoffsalze und Haloidsalze) sind mehrentheils in Wasser, auch in Weingeist sehr löslich, einige sogar an der Luft zerfliesslich (so das salpetersaure Lithinmoxyd und das Chlorlithium); Ausnahmen machen hiervon das *Lithiumsalze.*

Lithiumsalze.

kohlensaure Salz, welches mehr denn die 100fache Menge Wasser zur Lösung bedarf, und das dreibasische phosphorsaure Salz (3LiO, $PO^5$+Aq. oder $PO^4Li^3$ + Aq.), welches noch weit weniger löslich ist, besonders in heissem Wasser, daher auch eine Lösung von phosphorsaurem Natron in nicht allzuverdünnten Lithiumsalzlösungen beim Kochen einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst. In noch empfindlicherem Maasse tritt diese für das Lithion charakteristische Reaction ein, wenn man die Lösung des Lithiumsalzes, nach Zusatz von phosphorsaurem Natron und soviel Aetznatronlösung, dass die Mischung alkalisch reagirt, zur Trockene verdampft, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ein gleiches Volum Aetzammoniakflüssigkeit zufügt, in welchem Falle selbst sehr kleine Lithionmengen in Form obigen Salzes abgeschieden werden. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche, mit Salmiakgeist übersättigt, in der Kälte klar bleibt, beim Kochen aber denselben krystallinischen Niederschlag giebt (Unterschied von phosphorsauren alkalischen Erden, deren Lösungen in Salzsäure schon in der Kälte durch Aetzammoniak gefällt werden). Durch Lösungen von Weinsäure, antimonsaurem Kali, Platinchlorid wird die Lithiumsalzlösung nicht gefällt. — Nimmt man etwas von einem Lithiumsalze mit dem vorher mit Salzsäure befeuchteten Oehre des Platindraths auf und bringt es in die Weingeist- oder Löthrohrflamme, so erscheint die Flamme schön carminroth gefärbt (Anwesenheit von Kali beeinträchtigt diese für Lithion ebenfalls sehr charakteristische Reaction nicht, wohl aber die Anwesenheit von Natron, dessen Flammenreaction dann vorherrscht). — Wird etwas von einem in Weingeist löslichem Lithiumsalze in einem Schälchen mit Weingeist übergossen und letzterer dann entzündet, so erscheint die Flamme schön carminroth, was besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe und gegen das Ende sehr intensiv hervortritt. Um mit in Weingeist unlöslichen Salzen dieselbe Erscheinung hervorzurufen, muss die Probe als feines Pulver mit wenig Weingeist übergossen und nach dem Entzünden mit dem Glasstabe dauernd umgerührt werden. Die Reaction tritt besonders kurz vor dem Verlöschen sehr deutlich hervor. — Das Spectrum (vgl. S. 552) der Lithiumsalze ist besonders durch eine hellrothe Linie charakterisirt, ausserdem zeigt es noch eine helle gelbe und in sehr heisser Flamme eine blaue Linie.

Von Lithiumsalzen sind in neuerer Zeit das kohlensaure Salz (Ph. Germ. 1872) und das citronsaure (Ph. Brit.) als officinelle Arzneimittel aufgenommen worden. Sie wirken wesentlich als Lösungsmittel für Harnsäureablagerungen, was darauf beruht, dass diese Säure mit Lithion eine Verbindung eingeht, welche bei weitem weniger schwierig löslich ist als die Verbindungen derselben Säure mit den andern Alkalien (vgl. S. 467).

Kohlensaures Lithion.

Das kohlensaure Lithion (*Lithium oxydatum carbonicum, Lithion carbonicum* = $LiOCO^2$ = 37 oder $CO^3Li^2$ = 74) wird sehr rein erhalten, wenn man, wie von Berzelius angegeben, in einer concentrirten Lösung von reinem Chlorlithium*) ein Uebermaass von festem kohlensaurem Ammon auflöst und dann, um die überschüssige Kohlensäure zu beseitigen, concentrirte Aetzammoniakflüssigkeit zufügt. Es entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Lithion, welchen man in einem Filter sammelt, dann darin mit höchstrectificirtem Weingeist aussüsst und schliesslich trocknet. Der in dem Filtrate zurückgebliebene Antheil kann durch Abdampfen und gelindes Glühen als Chlorlithium wieder gewonnen werden. — Ist aber das Präparat auf dem Wege des Handels bezogen worden, was wohl mehrentheils der Fall sein dürfte, so ist es nothwendig, vor der Verwendung dessen Identität und gute Beschaffenheit festzustellen. Beides ergiebt sich aus nachstehenden Verhältnissen.

Das kohlensaure Lithion ist ein lockeres weisses Pulver, geruchlos, von mildem alkalischen Geschmacke, wovon eine kleine Probe auf das mit Salzsäure befeuchtete Oehr des Platindrahts gebracht und dann der Weingeist- oder Löthrohrflamme ausgesetzt die oben bemerkte Flammenfärbung in ausgezeichnetem Maasse darbietet. — Wird ferner eine kleine Probe auf dem Platinbleche über der Weingeistlampe erhitzt, so erleidet die Farbe keine Veränderung, auch wird kein besonderer Geruch wahrnehmbar.**) Wird die Erhitzung weiter gesteigert, was aber für diese Prüfung nicht erforderlich, so schmilzt die Probe, das Platin wird oberflächlich angegriffen und gebräunt. — Behufs weiterer Prüfung übergiesst man

in einem weiten Reagircylinder 0,5 Grm. von dem Präparate mit 5 Grm. oder 5 K.-C. reinem Wasser, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser — das Pulver wird nur zum geringsten Theile gelöst; man taucht einen Glasstab in die überstehende Flüssigkeit und betupft dann damit einen Streifen rothen Lackmuspapiers oder gelben Curcumapapiers — sofort tritt eine deutliche alkalische Reaction ein. Giebt man nun zu der trüben Mischung in dem Reagircylinder tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, schüttelt und senkt den Cylinder zeitweise in heisses Wasser, so wird schliesslich alles unter Brausen zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, wovon etwas in rectificirten Weingeist getröpfelt darin keine Trübung hervorruft (Abwesenheit von alkalischen Erden), ebenso auch nicht beim Eintröpfeln in etwas stark verdünnte Aetznatronlösung (Abwesenheit von Magnesia) und in verdünnten Salmiakgeist (Abwesenheit von Thonerde). Man vermischt nun den Rest von der klaren schwefelsauren Lösung mit dem mehrfachen Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Trübung stattfinden, ebenso auch nicht bei nachträglicher Zugabe einiger Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit (Abwesenheit von Zink u. s. w.). — Es erübrigt nur noch die Prüfung auf Kali und Natron. Zu diesem Zwecke übergiesst man in einem kleinen Becherglase 0,5 Grm. von dem Präparate mit wenigem Wasser, erwärmt, lässt reine Salzsäure unter Umrühren mit einem Glasstabe zutröpfeln, verdampft hierauf die klare Lösung bis zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einigen K.-C. höchstrectificirten Weingeistes — die Lösung muss vollständig geschehen und bei nachträglichem Hinzumischen eines gleichen Volums Aethers keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Kali und Natron). Ein Präparat, welches allen diesen Verhältnissen entspricht, kann als echt und gut beschaffen angesehen werden.

Chlorlithium.

*) Das Chlorlithium ist äusserst hygroskopisch, daher beim Aufbewahren in nicht luftdicht verschlossenen Gefässen leicht zerfliesslich, somit in Wasser sehr löslich, ebenso in Weingeist. Die etwas verdünnte wässerige Lösung wird beim Zutröpfeln von Aetzkalilösung nicht getrübt (Abwesenheit von Magnesia), ebenso auch nicht durch Aetzammoniak (Abwesenheit von Thonerde) und durch Schwefelwasserstoffwasser, sowohl vor als nach Zusatz von Aetzammoniak (Abwesenheit von Zink u. s. w.). Die weingeistige Lösung bleibt beim Vermischen mit Aether klar (Abwesenheit von Chlorkalium und Chlornatrium), ebenso auch, nachdem sie zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden, beim Zugeben weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (Abwesenheit von alkalischen Erden).

**) Es ist vorgekommen, dass auf dem Wege des Handels bezogenes kohlensaures Lithion mit Milchzucker verfälscht war (vgl. Wiggert's Jahresbericht f. 1873, S. 233). Ein solches Präparat schwärzt sich beim Erhitzen und entwickelt einen deutlichen Geruch nach Caramel.

---

Citronsaures Lithion.

Das citronsaure Lithion Ph. Brit. (*Lithiae Citras s. Lithion citricum*) = 3LiO,Ci = 210 soll bereitet werden durch Eintragen von 5 Th. kohlensaurem Lithion in eine warme Lösung von 9 Th. krystallisirter Citronsäure in der fünffachen Wassermenge, Abdunsten der Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz einer zähen Masse, darauf vollständiges Eintrocknen im Luftbade bei 112° C. Die trockene Masse wird dann schnell zu Pulver zerrieben und letzteres in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Es ist ein amorphes weisses Pulver, sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich, in Wasser ohne Rückstand löslich zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Auflösungen von saurem weinsauren Natron und metantimonsaurem Kali keine Fällung erleidet. Wird etwas von der wässerigen Lösung durch Chlorcalciumlösung ausgefällt, die trübe Mischung filtrirt und das Filtrat bis zum Kochen erhitzt, so tritt abermals eine Trübung ein. Lässt man nun das trübe Gemisch erkalten, filtrirt von Neuem und erhitzt das Filtrat abermals bis zum Kochen, so trübt es sich von Neuem (Nachweis der Citronsäure). Wird etwas von dem Präparate in einem Porcellanschälchen allmälig immer stärker erhitzt, damit fortgefahren, bis die Verkohlung vollendet ist, der Rückstand mit etwas Weingeist, dem 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, aufgenommen und dieser dann angezündet, so erscheint die Flamme carmoisinroth gefärbt, besonders gegen das Ende (Nachweis des Lithions).

---

Benzoësaures Lithion.

Neuerdings ist auch von Amerika aus benzoësaures Lithion (*Benzoas lithicus, Lithion benzoicum*) als bei Harnsteinbeschwerden besonders wirksam empfohlen worden. Man stellt es dar durch allmäliges Eintragen von 3 Gew. Th. Benzoësäure in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Gew.-Th. kohlensaurem Lithion und 10 Gew.-Th. Wasser. Die klare Lösung (gegenfalls giebt man nachträglich noch etwas Benzoësäure hinzu) wird hierauf langsam verdunsten gelassen und der trokene Rückstand zu Pulver zerrieben. — Das Präparat stellt ein weisses Pulver dar, riecht schwach benzoëartig, schmeckt süsslich alkalisch, ist im Wasser und Weingeist reichlich löslich, nicht in Aether. Die concentrirte wässerige Lösung (1 : 4) wird durch verdünnte Schwefelsäure getrübt, durch nachträglichen Zusatz von Weingeist wieder klar (Nachweis der Benzoësäure und der Abwesenheit von Kali, Natron und alkalischen Erden); kohlensaures Natron ruft keine Fällung hervor (Abwesenheit von Magnesia), wohl aber entsteht solche bei weiterem Zusatze von einer Auflösung von phosphorsaurem Natron, besonders beim Erwärmen (Nachweis des Lithions). Bringt man ein wenig von den Pulver auf das Oehr eines Platindrahts, erwärmt zunächst in der Weingeistflamme, um die Benzoësäure zu zerstören, und erhitzt dann in der Löthrohrflamme, so erscheint die äussere Flamme lebhaft roth gefärbt (weiterer Nachweis des Lithions).

## 18. 19. Cäsium und Rubidium.

Vorkommen des Cäsiums.

§ 250. Diese beiden Alkalimetalle wurden 1861 von Bunsen und Kirchhoff bei ihren spectral-analytischen Untersuchungen*) entdeckt. Sie finden sich im Mineralreiche nur sehr sparsam vor. Das Cäsium = Cs = 133 ist im Spectrum unter anderen durch zwei intensive himmelblaue Linien charakterisirt (daher auch der Name von *caesius*, himmelblau) und wurde von Bunsen zunächst im Dürkheimer Soolwasser wahrgenommen, wovon 5000000 Gewichtsth. höchstens 1 Gewichtsth. Chlorcäsium enthalten. Neuerdings ist in Amerika ein Lepidolith aufgefunden worden, welches verhältnissmässig reich an Cäsiumoxyd (Cäsion) ist, ebenso hat auch Pisani das mit dem Namen Pollux bezeichnete Mineral als ein Thonerde-Cäsion-Silicat erkannt, dessen Cäsiongehalt 34 % beträgt. Das Mineral selbst ist aber ein seltenes und bis jetzt nur auf der Insel Elba angetroffen worden.

Zerlegung des farblosen Lichts.

Fig. 117.




*) Lässt man durch eine feine Spaltenöffnung (Fig. 117, o.) in einem Fensterladen (*l*) einen Sonnenstrahl in ein dunkles Zimmer einfallen, und fängt man diesen auf seinem Wege durch ein dreiseitiges keilförmiges Stück Glas (Prisma) *a b c d* auf, so wird er gleich bei seinem Eintritte in das Glas von seiner Richtung abgelenkt (gebrochen), und abermals, sowie er aus dem Prisma heraustritt. Lässt man ihn nun auf einen weissen Schirm allen, so bildet er auf diesem nicht einen erleuchteten weissen Fleck, wie es bei Beibehaltung der ursprünglichen Richtung (*R*) der Fall gewesen sein würde, sondern er beleuchtet jetzt einen länglichen Raum (*P*) mit verschiedenfarbigen Lichtstreifen (Farbenbild, Spectrum No. 1 auf der beigegebenen Spectraltafel), welcher bedeutend breiter ist als der Lichtstreif vor seinem Eintritt in das Prisma war. Die Farben sind von oben nach unten violett, blau, grün, gelb, orange, roth. Es sind die Farben des Regenbogens. Der durch die Spaltöffnung gedrungene farblose Lichtstrahl hat somit bei seinem Durchgange durch das Glasprisma eine Zerlegung in verschieden gefärbte Strahlen erlitten, welche durch die ungleiche Brechung oder, was dasselbe ist, durch die ungleich grosse Ablenkung der einzelnen den farblosen Strahl zusammensetzenden farbigen Strahlen von ihrer ursprünglichen Richtung bedingt wird. Die blauen Strahlen werden in ihrem Wege weiter abgelenkt als die gelben, und diese stärker als die rothen. In der That, betrachtet man dieses Farbenbild durch ein gleiches Prisma in umgekehrter Lage,

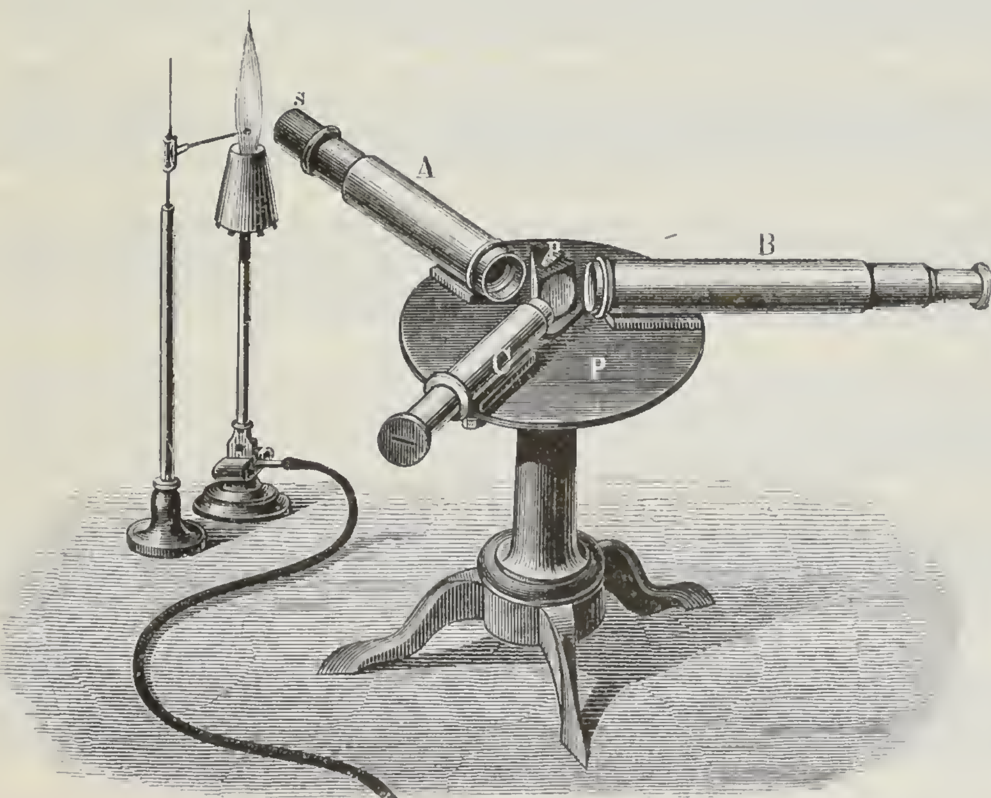
so werden sie von Neuem zu einem einzigen Strahle vereinigt, und man gewahrt auf dem weissen Schirme nur einen weissen hellen Fleck.

Betrachtet man das Farbenbild mit Hülfe passender vergrössernder Instrumente, so nimmt man bald wahr, dass die verschiedenfarbigen Streifen nicht allmälig, d. h. ununterbrochen (1) in einander übergehen, sondern dass sie durch dunkele Zwischenräume oder Linien von grösserer oder geringerer Breite durchschnitten sind (13). Diese dunkeln Streifen werden gewöhnlich nach Fraunhofer, welcher sie zuerst genau erkannte, Fraunhofer'sche Linien genannt. Sie sind sehr zahlreich und unregelmässig in der ganzen Ausdehnung des Spectrums vom Roth bis zum Violett vertheilt, doch nimmt jede derselben eine unveränderliche Stellung ein, welche für die hauptsächlichen durch genaue Messungen festgestellt und von Fraunhofer durch die Buchstaben *ABCDEFGH* bezeichnet worden ist (13 auf der beigegebenen Tafel). Diese dunkeln Zwischenräume nun beweisen, dass die Farbenstrahlen von der Brechbarkeit, wie sie diesen Stellen zukommt, im weissen Sonnenlichte ganz fehlen. In der That treten sie unverändert auf, so lange man directes oder zurückgeworfenes Sonnenlicht anwendet, die Substanz des Prisma sei noch so verschieden, während bei Anwendung anderer Lichtquellen diese Streifen entweder fehlen (z. B. bei glühendem Platin und jeder anderen Lichtquelle, deren Strahlen nichts Stoffliches einschliessen), oder, wenn in den von der Lichtquelle ausgehenden Strahlen derartiges sich findet, durch helle farbige ersetzt sind, deren Anzahl, Farbe, Lage und Breite je nach der Art des Stoffes verschieden ist.

Um diese Erscheinung genau wahrnehmen zu können, benutzt man den von Kirchhoff und Bunsen zu diesem Zwecke construirten, in Fig. 118 dargestellten, sogenannten Spectralapparat oder Spectroskop. In die Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners bringt man an einem Platindraht etwas von der zu prüfenden Substanz. Indem nun die Lichtstrahlen

Spectralapparat.

Fig. 118.




zuerst durch einen feinen Spalt bei *s* in die Röhre *A* gelangen, werden sie von einer darin enthaltenen convexen Linse auf das Prisma *p* geworfen, und das durch letzteres gebrochene und zu einem Spectrum zerlegte Licht wird durch das Fernrohr *B* beobachtet. Die Röhre *C* ist nicht gerade nothwendig, dient aber dazu, die Lage der hellen Linien genauer zu bestimmen. Sie enthält nach Innen eine convexe Linse, ähnlich wie *A*, nach Aussen eine schmale auf einer Glasplatte befindliche Scala, die, wenn Licht hindurchfällt (das an der vorderen Prismenfläche reflectirt wird), gleichzeitig mit dem Spectrum durch das Fernrohr *B* gesehen wird.

Spectralanalyse.

Die hellen Linien in dem Spectrum, welche die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, wenn sie im Zustande von Chlorverbindungen in die Gasflamme gebracht werden, hervorbringen, sind auf der beigegebenen Tafel 2—9 abgebildet, wie sie durch das Fernrohr gesehen werden. Sie fallen sehr häufig mit den dunkeln Fraunhofer'schen Linien zusammen, die das Sonnenspectrum (13) zeigt. So fällt die gelbe Natriumlinie genau mit der Linie *D* des Sonnenspectrums zusammen. Es sind aber diese hellen Linien des Spectrums für die betreffenden Stoffe so charakteristisch, dass man aus dem Auftreten jener mit Sicherheit auf die Gegenwart der letzteren in der Flamme und somit in der der Flamme ausgesetzten Substanz schliessen kann. Dabei ist die Empfindlichkeit so gross, dass schon das Vorhandensein äusserst geringer Mengen zur Erzeugung der hellen Linien genügt, wie z. B. nach Bunsen's Angabe $^1/_{3000000}$ Milligramm Natrium, in die Flamme gebracht, noch durch die gelbe Linie zu erkennen ist. Bei nichtflüchtigen Metallen kann ihr Spectrum durch den elektrischen Funken, der constant zwischen zwei Stücken des Metalls überspringt, hervorgerufen werden, indem dadurch stets kleine Mengen des Metalls mitgerissen werden.

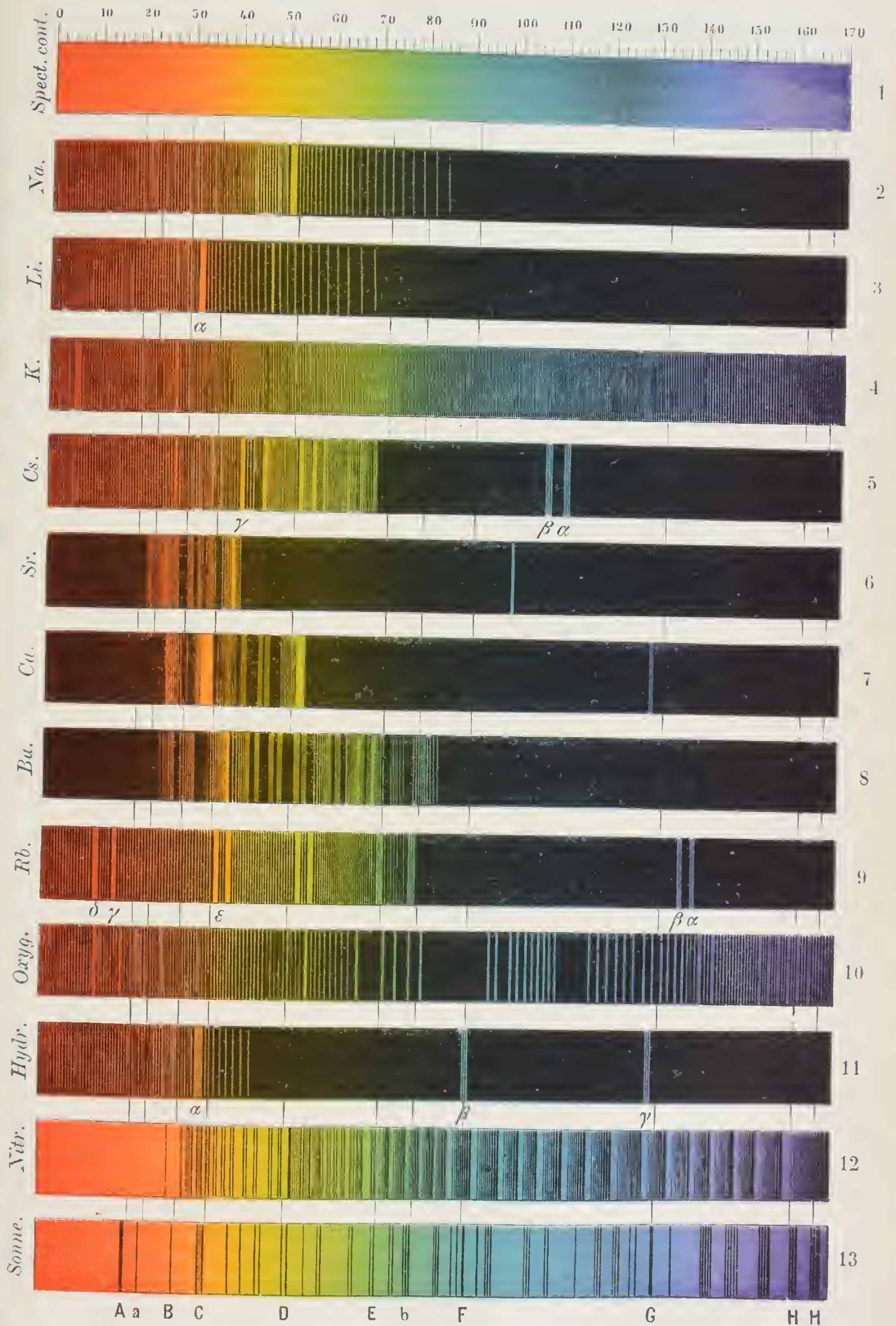
Durch die Wahrnehmung aber solcher eigenthümlicher heller Linien, wie sie bei keinem der früher bekannten Metalle bis dahin beobachtet worden waren, in verschiedenen Gemengen wurden eben Bunsen und Kirchhoff zunächst dahin geleitet, auf das Vorhandensein noch unbekannter Stoffe in denselben zu schliessen, und in der That hat eine darauf sich stützende nachträgliche genauere chemische Untersuchung derartiger Gemenge zur Entdeckung mehrerer neuer Elemente geführt, so des Cäsiums und Rubidiums durch Bunsen und Kirchhoff, des Thalliums durch Croockes und Lamy, des Indiums durch Reich und Richter. (Behufs näherer Kenntnissnahme dieses höchst interessanten Theils der physikalisch-chemischen Analyse sind nachstehende Schriften zu empfehlen: Die Spectralanalyse. Erklärung der Spectralerscheinungen u. s. w. von A. Lielegg; die Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf die Stoffe der Erde u. s. w. von Dr. H. Schellen. 2. Auflage, ferner: Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper, im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen etc. von Dr. Hermann W. Vogel, Prof. der Photochemie und Spectralanalyse an der kgl. Gewerbeacademie in Berlin. Mit 136 Holzschnitten und 3 Tafeln. — Ausserdem sei hier noch auf das compendiöse, nichts desto weniger aber sehr fasslich ausgearbeitete Lehrbuch der Physik von R. Waeber (1878) verwiesen, worin der die Lehre vom Lichte behandelnde Abschnitt IV mit grosser Klarheit und zahlreichen Illustrationen erläutert ist. — In Betreff noch eines andern Zweiges der chemischen Optik hat in neuester Zeit Prof. Dr. Landolt eine höchst lehrreiche Arbeit unter dem Titel: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktischen Anwendungen desselben von Dr. H. Landolt, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen, publicirt, deren nähere Kenntnissnahme für den Pharmaceuten und chemischen Industriellen als sehr nützlich zu empfehlen ist.

Rubidium.

Das Rubidium = Rb = 85,4 zeigt im Spectrum wesentlich zwei rothe Linien (daher der Name von *rubidus*, dunkelroth); es kommt als Chlorverbindung in den meisten Salzsoolen vor, obwohl immer nur in äusserst geringer Menge; im Lepidolith ist es bis zu 1 % enthalten. Bunsen hat es in metallischer Form dargestellt; es ist sehr weich, silberweiss, bei 38,5° C. schmelzbar, besitzt ein spec. Gew. = 1,5, entzündet sich an der Luft und verbrennt auf Wasser mit violetter Flamme.

Beide Metalle bieten in ihren Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit dem Kalium dar, obwohl sie in Betreff der denselben zukommenden chemischen Aequivalentenzahl so bedeutend davon abweichen. Die Verbindungen der Chlormetalle mit Platinchlorid sind in Wasser ebenfalls sehr wenig löslich, und zwar noch viel weniger als die entsprechende Kaliumverbindung, und dieses wird wesentlich zu deren Abscheidung und Reindarstellung benutzt. Zur Trennung von einander benutzt man besonders die ungleiche Löslichkeit der kohlensauren Salze in Weingeist (das Rubidiumsalz ist darin unlöslich) und der sauren weinsauren Salze in Wasser (Johnson und Allen). — Cäsiumoxyd und Rubidiumoxyd werden auch mit den Specialnamen Cäsion und Rubidion bezeichnet, entsprechend der Bezeichnung Natron für Natriumoxyd.

# Spectraltafel.



## 20. Baryum.

Ba = 68,5 oder 137.

(*Baryum s. Barytium.*)

§ 251. Baryum ist die metallische Grundlage des Baryts oder der Baryterde (Schwererde, *Terra ponderosa*), welche 1774 von Scheele in einem Braunsteinerz entdeckt und kurz darauf von Gahn als wesentlicher Bestandtheil des schon längst unter dem Namen Schwerspath (wegen des hohen spec. Gewichts = 4,3—4,7) bekannten Minerals nachgewiesen wurde. Die Namen Baryt und Baryum sind von βαρύς, schwer, abgeleitet. Das Baryum kommt im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und zwar nur als Oxyd in Verbindung mit Säuren, besonders Schwefelsäure (im Schwerspath) und Kohlensäure (im Witherit). Der Schwerspath bildet zuweilen ganze Berge. Das Metall selbst wurde von Davy auf elektrischem Wege aus dem Barythydrat, später von Bunsen aus der breiigen Chlorverbindung in gleicher Weise reducirt, in beiden Fällen bei Gegenwart von Quecksilber, wobei zunächst ein Amalgam aus Baryum und Quecksilber sich bildete, von welchem in zweckmässiger Weise das Quecksilber abdestillirt wird. — Das Baryummetall hat eine gelbliche Farbe, ist wohl zweimal schwerer als Wasser, worin es rasch untersinkt, sich mit grosser Heftigkeit oxydirt und als Baryumoxydhydrat gelöst wird. Baryum.

Das Baryumoxyd ($BaO$ = 76,5 oder 153) bildet die Grundlage der Baryumsauerstoffsalze, denen gleich die Baryumhaloidsalze sich verhalten. Zur Bereitung derselben dient zunächst mehrentheils der natürliche schwefelsaure Baryt oder Schwerspath. Die Baryumsalze (*Sales baryci s. barytici*) im Allgemeinen besitzen ein hohes spec. Gewicht, sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, in Wasser theils löslich (salpetersaurer, chlorsaurer und essigsaurer Baryt und die Haloidsalze), theils unlöslich (schwefelsaurer, phosphorsaurer, kohlensaurer Baryt u. a.), aber mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes und des fluorkieselsauren Fluorbaryums in verdünnter Salpeter- und Salzsäure löslich. Die in Wasser löslichen Baryumsalze besitzen einen unangenehmen bittern Geschmack und wirken auf den thierischen Organismus giftig. Sie werden durch kohlensaures Ammon gefällt (Unterschied von den Salzen der eigentlichen Alkalien und der Magnesia), nicht aber durch Aetzammoniak (Unterschied von den Salzen der Erdmetalle), ebenso auch, bei nicht allzugrosser Concentration oder bei vorgängigem Zusatz von Essigsäure, nicht durch saures oxalsaures Kali (Unterschied von den Kalk- und Strontiansalzen), und unter keinen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff (Unterschied von den Salzen der Schwermetalle). Ganz besonders sind aber die Baryumsalze dadurch charakterisirt, dass in ihren Lösungen, neutralen und sauren, selbst bei sehr starker Verdünnung, verdünnte Schwefelsäure und ebenso aufgelöste Schwefelsäuresalze augenblicklich einen in verdünnter Salz- und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsaurer Baryt) verursachen. Zwar verhalten sich in letzter Beziehung die Strontiansalze einigermaassen ähnlich, doch können diese letzteren anderweitig leicht von den Baryumsalzen unterschieden werden. Der schwefelsaure Strontianniederschlag erscheint nämlich bei grosser Verdünnung nicht augenblicklich, sondern erst nach einer Weile oder gar nicht, wenn man die zu prüfende verdünnte Flüssigkeit vorher mit Kochsalzlösung vermischt hat. Baryumsalze werden sonst noch, bei nicht allzugrosser Verdünnung, durch zweifach-chromsaures Kali, unterschwefeligsaures Natron, Kalium-Eisencyanür und auch bei vorwaltender Säure durch Kieselfluorwasserstoffsäure (Kieselfluorbaryum bedarf 3400—3800 Theile kaltes Wasser zur Lösung, von salzsäurehaltigem Wasser aber allerdings etwas weniger) gefällt, Strontiumsalze nicht. Endlich ist auch das aus jedem andern Barytsalze leicht darzustellende Chlor-

Baryumoxyd.

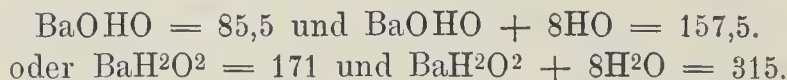
Baryumsalze.

baryum in wasserfreiem Weingeist unlöslich, während Chlorstrontium und Chlorcalcium darin sehr löslich sind. — Um in in Wasser und Säuren unlöslichen Körpern (z. B. Schwerspath) die Anwesenheit von Baryt zu erkennen, kann man wie § 253 beim Schwerspath angegeben verfahren. — Vor dem Löthrohre kann man die Baryumverbindungen im Allgemeinen besonders dadurch erkennen, dass sie, mit der Spitze der inneren Flamme behandelt, der äusseren Flamme eine gelblichgrüne Färbung ertheilen. Das Spectrum der Baryumsalze ist durch mehrere hellgrüne, eine orange und gelbe Linie ausgezeichnet (vgl. S. 552).

Die quantitative Bestimmung des Baryts (BaO = 76,5) geschieht in der Form von schwefelsaurem Baryt ($BaOSO^3$ = 116,5), folglich $\frac{116,5}{76,5}$ = 1,5228 als Divisor jedweder Menge schwefelsauren Baryts, um die entsprechende Menge Baryts kennen zu lernen. Damit bei Ausführung solcher Bestimmung der schwefelsaure Baryt sich schnell absetze und bequem abfiltriren lasse, ist es nothwendig, die betreffende Flüssigkeit vorher mit etwas verdünnter Salzsäure anzusäuern, darauf zu erwärmen und nun Schwefelsäure zuzufügen. Der Niederschlag setzt sich nun schnell ab und die Flüssigkeit fliesst auch klar durch das Filter.

Baryumpräparate von pharmaceutischem Interesse sind folgende:

## 1. Baryumoxydhydat.



$BaOHO = 85,5$ und $BaOHO + 8HO = 157,5.$
oder $BaH^2O^2 = 171$ und $BaH^2O^2 + 8H^2O = 315.$

(Aetzbaryt. *Hydras baryticus. Baryta caustica.*)

Verwandelung des schwefelsauren Baryts in Schwefelbaryum und Aetzbaryt.

§ 252. Man stellt zunächst Schwefelbaryum dar, indem man höchst fein zertheilten Schwerspath mit ¼ seines Gewichts Kienruss möglichst innig vermengt, das Gemeng in einem mehr hohen als weiten hessischen Tiegel, dessen innere Wandungen mit einem Brei aus Kohlenpulver und Traganthschleim überzogen und wieder ausgetrocknet sind, fest eindrückt, den Tiegel dann bedeckt in einem gut ziehenden Windofen oder besser im Ofen eines Töpfers allmälig bis zur stärksten Glühhitze erhitzt und längere Zeit dabei erhält. Die erkaltete Masse besteht nun zum grössten Theile aus Schwefelbaryum, denn $BaOSO^3 + 4C = BaS + 4CO$. Sie wird gepulvert und allmälig in einen eisernen Kessel, worin die 20fache Menge kochenden Wassers sich befindet, eingetragen, wobei das Schwefelbaryum zu Baryumsulfhydrat und Baryumoxydhydrat sich umsetzt, und darauf ebenfalls in kleinen Portionen rohes Kupferoxydul, wie man es unter dem Namen Kupferasche (Kupferhammerschlag) aus den Kupferschmiedewerkstätten erhält, so lange zugefügt, bis eine herausgenommene kleine Probe von der Flüssigkeit in verdünnter Bleizuckerlösung keine weitere Schwärzung, sondern eine rein weisse Fällung veranlasst. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, worüber ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, übergiesst den Rückstand im Kessel mit einer neuen Portion Wasser, kocht abermals und giesst endlich alles auf das Seihetuch. Die Filtrate werden in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben, darin so weit eingekocht, bis die Flüssigkeit ungefähr das 3—4fache vom angewandten Schwerspath beträgt, hierauf noch siedendheiss filtrirt und das Filtrat wohl bedeckt durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle werden dann in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, dann zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Mutterlauge kann mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung, worin die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten sind, veranschaulichen:



$$BaS,HS + 2Cu^2O = 2Cu^2S + BaO,HO.$$

Es entsteht somit Halbschwefelkupfer und Baryumoxydhydrat, welches letztere vom Wasser aufgenommen wird und aus der conc. Lösung mit 8 Aequivalenten Krystallwasser verbunden sich abscheidet. Die zur Entschwefelung erforderliche Menge Kupferoxyduls ist nicht gross, weil beim Eintragen des Schwefelbaryums in das siedende Wasser und während des Kochens bereits eine beträchtliche Menge desselben unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Wendet man zur Entschwefelung Kupferoxyd anstatt Kupferoxyduls an, so entsteht anfangs Einfach-Schwefelkupfer, dem aber während des Kochens durch das Alkali die Hälfte des Schwefels entzogen wird, unter Bildung von unterschwefeligsaurem Baryt, und man erleidet demnach einen Verlust an Baryt. — Eine andere Gewinnungsweise besteht darin, dass man feinzertheilten kohlensauren Baryt mit $^1/_{10}$ Kienruss und etwas Stärkekleister zusammenknetet, wieder trocknet und nun einem heftigen Glühfeuer aussetzt, wobei die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird. Der erkaltete Rückstand wird nun mit Wasser ausgekocht und die Abkochung siedendheiss filtrirt.

Das krystallisirte Baryumoxydhydrat enthält, wie schon erwähnt, 8 Molecüle oder 45,7 % Krystallwasser. Es löst sich in 3 kochendem und 20—22 kaltem Wasser. Letztere Lösung wird Barytwasser genannt; sie wird dnrch Kohlensäure und durch verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kalkwasser) getrübt, ebenso auch durch Kieselfluorwasserstoffsäure (Unterschied von Strontianwasser). — Das Barytwasser zersetzt schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron; es beruht hierauf die Anwendung des Aetzbaryts zur Darstellung von chemischreinem Aetzkali und Aetznatron. Barium-oxydhydrat oder Aetzbaryt.

Wird krystallwasserhaltiges Baryumoxydhydrat in einem Silbertiegel erhitzt, so entweicht das Krystallwasser, das zurückbleibende Hydrat schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aber auch bei stärkerer Erhitzung das Hydratwasser nicht abgiebt.

Um wasserleeren Aetzbaryt oder Baryumoxyd darzustellen, bedient man sich des salpetersauren Salzes. Es wird in feinzerriebenem Zustande in einem geräumigen Silbertiegel mit starken Wandungen einer allmälig bis zum starken Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Das Salz schmilzt zuerst, schäumt in Folge der eintretenden starken Gasentwickelung (Untersalpetersäuredampf, Sauerstoffgas, Stickgas) stark auf und die Masse wird endlich wieder fest. Der also gewonnene wasserleere Aetzbaryt ist im gewöhnlichen Feuer unschmelzbar, besitzt ein spec. Gew. = 4. Wird derselbe in einer Röhre von Porcellan oder strengflüssigem Glase bis nahe zum Glühen erhitzt und währenddem reines Sauerstoffgas darüber geleitet, so wird letzteres absorbirt und das Baryumoxyd geht in wasserfreies Baryumhyperoxyd ($BaO^2$) über, welches in Berührung mit Wasser 6 Aequivalente Wasser aufnimmt, selbst aber vom Wasser nur in geringer Menge aufgelöst wird. Mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, liefert es Chlorbaryum und Wasserstoffhyperoxyd, nämlich: $BaO^2 + HCl + Aq. = BaCl + HO^2 + Aq.$ (vgl. S. 99). Baryum-oxyd.

## 2. Schwefelsaurer Baryt.

$BaOSO^3 = 116,5$ oder (wenn $S = 32$, $O = 16$ und $Ba = 137$) $SO^4Ba = 233$.

(Schwerspath. *Baryta sulfurica. Sulfas baryticus. Spathum ponderosum.*)

§ 253. Dieses in grosser Menge natürlich vorkommende Barytsalz wird wesentlich als Material zur Darstellung der übrigen Baryumverbindungen benutzt. Es erscheint derb in schaaligen, körnigen, stängeligen Schwerspath.

Schwerspath. und faserigen Massen, und auch krystallisirt, mehrentheils in tafelförmigen Krystallen, mehr oder weniger rein weiss von Farbe; wird auch künstlich aus natürlichem kohlensauren Baryt (Witherit) dargestellt, auch bei manchen chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Solcher künstlicher schwefelsaurer Baryt führt im Handel den Namen Permanentweiss (*Blanc fixe*) und wird als Anstreichfarbe, auch in der Papierfabrication verwendet. Der natürliche schwefelsaure Baryt besitzt ein spec. Gew. zwischen 4,3 und 4,7, ist in Wasser und Säuren unlöslich, wird im höchstfeingepulverten Zustande durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht kohlensauren Kalis oder Natrons vollständig in kohlensauren Baryt übergeführt unter Bildung von schwefelsaurem Alkali; durch heftiges Glühen mit Kohle wird derselbe zu Schwefelbaryum desoxydirt. Auf nassem Wege wird der schwefelsaure Baryt durch kohlensaure Alkalien nur sehr unvollständig zersetzt. Kohlensaures Ammoniak ist ganz ohne Wirkung und ebenso eine Auflösung von kohlensaurem Kali, welche viel schwefelsaures Kali enthält (Unterschied von schwefelsaurem Strontian). Besteht in 100 Th. aus 65,64 Baryt und 34,36 Schwefelsäure.

Dessen Erkennung. Man erkennt den Schwerspath als solchen an dem hohen spec. Gewicht, der Unlöslichkeit in Wasser und Säuren, dem Nichtbeschlagen der Kohle beim Erhitzen vor dem Löthrohre, wobei er stark verknistert und nur sehr schwer schmilzt, endlich am entschiedensten, wenn man eine kleine Probe der sehr fein zerriebenen Substanz mit trockenem kohlensauren Natron und etwas dickem Gummischleim mengt und auf dem Oehre des Platindrahts vor dem Löthrohre in der inneren Flamme erhitzt — man erhält eine nach dem Erkalten gelbliche Perle, welche, mit einem Tropfen Wasser auf einem blanken Silberblech zusammengebracht, auf diesem einen braunen Fleck veranlasst, in stark verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung sich löst zu einer Flüssigkeit, worin verdünnte Schwefelsäure sogleich eine weisse Trübung hervorruft. — Behufs der Erkennung auf nassem Wege kocht man etwas von der in das feinste Pulver verwandelten Substanz mit einer wässerigen Lösung von reinem kohlensauren Natron aus, filtrirt und prüft das Filtrat nach vorgängiger Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure mit verdünnter Chlorbaryumlösung; den Rückstand im Filter süsst man mit reinem Wasser zunächst gut aus, übergiesst dann mit erwärmter verdünnter Chlorwasserstoffsäure und prüft etwas von dem Durchgeflossenen mit verdünnter Schwefelsäure. Den Rest des Durchgeflossenen lässt man eintrocknen, nimmt den Rückstand mit starkem Weingeist auf und zündet dann letzteren an — die Flamme darf nicht roth gefärbt erscheinen, zum Beweise, dass die betreffende Substanz nicht schwefelsaurer Strontian war.

## 3. Chlorbaryum.

$BaCl = 104$ und $BaCl2HO = 122$ oder $BaCl^2,2H^2O = 244$.

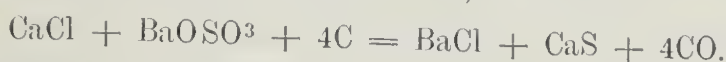
(*Baryum chloratum. Chloretum baryticum. Baryta muriatica. Terra ponderosa salita.*)

§ 254. Zur Darstellung von Chlorbaryum benutzt man entweder Schwerspath (a) oder natürlichen kohlensauren Baryt (b).

Gewinnung von Chlorbaryum. a. Man löst 2 Theile geschmolzenes rohes Chlorcalcium oder soviel abgedampftes rohes Chlorcalcium, als 2 Th. geschmolzenem entspricht, in der doppelten Menge Wasser auf, oder man nimmt 6 Th. Chlorcalciumlösung von 1,33 spec. Gewicht (wie man solche durch Verdampfen des filtrirten Rückstandes von der Bereitung des Salmiakgeistes, bis derselbe nach dem Erkalten dieses spec. Gewicht zeigt, erhält), setzt dazu in einem eisernen Kessel oder Grapen eine

Mischung aus 4 Th. geschlemmtem Schwerspath und 1 Th. feinem Kohlenpulver, lässt das Gemeng unter Umrühren eintrocknen, füllt dann die Masse in einen oder mehrere irdene Tiegel ein und erhitzt diese anfangs gelinde, um die noch vorhandene Feuchtigkeit auszutreiben, dann allmälig bis zum heftigen Glühen. Die Masse kommt in den breiigen Fluss, der schwefelsaure Baryt und das Chlorcalcium verwandeln sich wechselseitig in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk, welcher letztere durch die Kohle zu Schwefelcalcium reducirt wird, nämlich, unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe,

Gewinnung von Chlorbaryum.



$$CaCl + BaOSO^3 + 4C = BaCl + CaS + 4CO.$$

Die erkaltete Masse wird fein zerstossen, mit 10 Th. kaltem Wasser unter häufigem Umrühren digerirt, endlich absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgegossen. Mit dem Rückstande wird dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden in einem eisernen Kessel bis auf die Hälfte und darunter eingekocht, darauf in ein irdenes Gefäss filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt (einerseits um eine geringe Menge aufgelösten Schwefelcalciums zu zersetzen, andererseits um geringe Spuren etwa vorhandener in alkalischen Flüssigkeiten auflöslicher Schwefelmetalle zu entfernen), die Mischung durch 24 Stunden sich selbst überlassen, abermals filtrirt, das Filtrat bis zur Entfernung fast aller Flüssigkeit verdampfen und zuletzt unter Umrühren erkalten gelassen, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern. Nach 24 Stunden wird die krystallinische Masse in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung durch etwas Baumwolle lose verschlossen worden, gebracht, etwas eingedrückt, vollständig abtropfen gelassen, der Trichter dann von aussen mit einem kleinen Korke verstopft und darauf mit höchstrectificirtem Weingeist soweit angefüllt, dass letzterer die ganze Masse des Salzes überdeckt. Man bedeckt den Trichter, lässt 24 Stunden stehen, nimmt dann den Kork hinweg und lässt den Weingeist in ein besonderes Gefäss abfliessen. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, wird die rückständige Salzmasse noch einige Male mit Weingeist ausgelaugt und nach vollständigem Abfliessen desselben endlich in einer angemessenen Menge heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird filtrirt, bis zur Salzhaut concentrirt und darauf an einen kühlen Ort zum Krystallisiren hingestellt. Mit der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge wird in gleicher Weise verfahren. Die gesammten Krystalle werden in einem grossen Trichter abtropfen gelassen, in einem Spahnsiebe über weisses Papier ausgebreitet und vollends ausgetrocknet. Die Ausbeute wird sehr nahe so viel betragen, als man Schwerspath in Arbeit genommen. Die weingeistigen Aussüssflüssigkeiten, Chlorcalcium, Spuren von Chlorstrontium und nur wenig Chlorbaryum enthaltend, werden abdestillirt, wodurch der verwendete Weingeit mit nur geringem Verluste wieder gewonnen wird. — Anstatt Weingeistes kann zur Verdrängung des Chlorcalciums und des Chlorstrontiums auch officinelle Chlorwasserstoffsäure, worin Chlorbaryum sehr wenig löslich ist, benutzt werden. Dann ist es aber nöthig, die nachherige sauer reagirende Lösung vor dem Filtriren mit reinem kohlensauren Baryt zu neutralisiren.

Kuhlmann benutzt anstatt des Chlorcalciums zu gleichem Zwecke die bei der Darstellung von Chlorgas mittelst Braunsteins und roher Salzsäure gewonnene Manganchlorürlösung. Diese wird mit kohlensaurem Kalk oder natürlichem kohlensauren Baryt neutralisirt, abgedampft, mit einem Gemenge aus Schwerspath und Kohle geglüht, darauf mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Schwefelmangan, während Chlorbaryum in die Lösung übergegangen, welche nun wie im Vorhergehenden behandelt wird (vgl. Dingler's Journ. B. 150, S. 57.)

b. Rohe, nicht allzuviel Schwefelsäure enthaltende, Salzsäure von 1,16—1,17 spec. Gewicht wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, die Mischung in einer Porcellanschaale von angemessener Grösse erwärmt und darauf feingepulverter natürlicher kohlensaurer Baryt (Witherit) unter Umrühren allmälig eingetragen, bis alle saure Reaction verschwunden (man wird nahehin soviel gebrauchen, als man concentrirte Salzsäure in Arbeit genommen); die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und damit wie im Vorhergehenden verfahren.

Dessen Eigenschaften.

Das krystallisirte Chlorbaryum bildet weisse, durchscheinende, tafel- oder schuppenförmige Krystalle (2gliedrig), worin in 100 Th. 56,23 Baryum, 29,02 Chlor und 14,75 Krystallwasser enthalten sind, welches letztere bei $100^0$ C. fortgeht. Es ist geruchlos, schmeckt unangenehm bitter, wird an der Luft nicht feucht, schmilzt in höherer Temperatur. 100 Th. Wasser lösen bei + $15^0$ C. sehr nahe 43 Th., in der Siedehitze ($105^0$ C.) 78 Th. des Salzes auf. Das spec. Gew. der bei + $15^0$ gesättigten wässerigen Lösung, sehr nahe 30 % krystallisirten oder 26 % wasserleeren Salzes enthaltend, ist = 1,283 (Gerlach). Wasserfreier Weingeist nimmt nur Spuren davon auf; wasserhaltiger um so mehr, je grösser der Wassergehalt. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, daher auch eine concentrirte wässerige Lösung durch viel unverdünnte Salzsäure gefällt wird. Die wässerige Lösung ist neutral.

Eine Auflösung von krystallisirtem Chlorbaryum in 20 Th. Wasser wird als Reagens auf Schwefelsäure und Schwefelsäuresalze benutzt, nach welcher Richtung hin E. Biltz sehr interessante Erfahrungen mitgetheilt hat a. a. O. S. 47 u. ff.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das officinelle Chlorbaryum leicht am äussern Ansehen, der Unlöslichkeit in starkem Weingeiste und an den weissen Niederschlägen, welche einerseits verdünnte Schwefelsäure oder besser Gypslösung, andererseits aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in der sehr verdünnten Lösung hervorbringen, und welche durch nachträglichen Zusatz von etwas Salpetersäure nicht aufgelöst werden. — Die chemische Reinheit wird erkannt

an der ohne Färbung erfolgenden Lösung in Schwefelwasserstoffwasser und dem Nichtgetrübtwerden dieser Lösung beim Zusatz von reinem Salmiakgeiste — irgend eine Färbung oder Trübung würde auf eine Verunreinigung durch ein Schwermetall hinweisen;

an dem Nichtgetrübtwerden der verdünnten und durch etwas Essigsäure angesäuerten Lösung durch oxalsaures Ammoniak — eine weisse Trübung würde Kalk oder Strontian verrathen;

dass damit digerirter stärkster Weingeist nach dem Entzünden nicht mit rother Flamme verbrennt — gegenfalls ist Chlorstrontium anwesend.

---

Anderweitige theils technisch, theils analytisch benutzte Barytsalze, welche theils unmittelbar, theils mittelbar mittelst Chlorbaryums oder Aetzbaryts gewonnen werden, sind ausserdem noch die nachstehenden.

Kohlensaurer Baryt.

§ 255. 4. Kohlensaurer Baryt, *Baryta carbonica*, = $BaO\,CO^2$ = 98,5 oder (wenn C = 12, O = 16 und Ba = 137) $CO^3Ba$ = 197 kommt natürlich vor und wird nach dem Entdecker, Withering, Witherit genannt, kann aber auch künstlich durch Fällung einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum mittelst einer Lösung von kohlensaurem Ammon erzeugt werden. Der Niederschlag ist sehr locker, daher dessen vollständiges Aussüssen mit destillirtem Wasser allerdings einen bedeutenden Aufwand an letzterem und an Zeit erfordert. Ein anderes sehr praktisches Verfahren, von Prof. Brunner mitgetheilt, ist folgendes.

Man macht ein Gemenge von 2 Th. krystallisirtem Chlorbaryum und 1 Th. wasserleerem schwefelsäurefreien kohlensauren Natron, setzt noch 2 Th. reines Kochsalz hinzu und bringt das Gemenge in einem Thon- oder bei kleinen Quantitäten in einem Platintiegel bei mässigem Glühen zum Schmelzen. Nach dem Erstarren wird die Masse in einer Schaale mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden ist sie vollkommen aufgeweicht, und der als feinkörniges Pulver ausgeschiedene kohlensaure Baryt kann sehr leicht ausgewaschen werden. — Der Zusatz von Kochsalz gewährt den Vortheil, das nachherige Ausziehen mit Wasser sehr zu erleichtern. Wird derselbe weggelassen, so bildet die Mischung nach dem Glühen eine harte feste Masse, worauf Wasser nur sehr schwer einwirkt.

Der künstlich dargestellte kohlensaure Baryt ist ein feines weisses Pulver, in etwa 14000 Th. kalten Wassers, noch weniger in kochendem Wasser löslich, und noch viel weniger in Wasser, welches freies und kohlensaures Ammoniak enthält, dagegen viel löslicher in Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammon. Von verdünnter Salpeter-, Salz- und Essigsäure wird er unter Aufbrausen ohne Rückstand aufgenommen zu Flüssigkeiten, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure augenblicklich weiss getrübt werden. Die salzsaure Lösung giebt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher in starkem Weingeist unlöslich ist (Unterschied vom kohlensauren Kalk und Strontian), und der Flamme desselben daher nach dem Entzünden keine rothe Farbe ertheilt. — Schwefelsaure Alkalien werden auf nassem Wege durch kohlensauren Baryt in kohlensaure übergeführt unter Bildung von schwefelsaurem Baryt; die Umwandlung ist jedoch nicht vollständig. — Der kohlensaure Baryt schmilzt erst in sehr hoher Temperatur und giebt dabei langsam seine Kohlensäure ab. Dessen Erkennung.

§ 256. 5. Salpetersaurer Baryt, *Baryta nitrica*, = $BaONO^5$ = 130 oder $(NO^3)^2Ba$ = 260. Der salpetersaure Baryt wird zu analytischen Zwecken, zur Darstellung von wasserleerem Aetzbaryt und in der Feuerwerkerei benutzt. Man stellt ihn am zweckmässigsten dar durch Wechselzersetzung von Chlorbaryum und salpetersaurem Natron auf nassem Wege. Man löst zu diesem Zwecke 16 Th. krystallisirtes Chlorbaryum (an dessen Stelle im Grossen auch unmittelbar die hinreichend concentrirte rohe Chlorbaryumlösung, S. 557, angewendet werden kann) in der doppelten Menge siedenden destillirten Wassers auf, fügt dazu eine filtrirte heisse Lösung von 12 Th. rohem, jedoch schwefelsäurefreiem, salpetersaurem Natron (Chili- oder Südseesalpeter) in gleich viel Wasser und lässt das Gemisch unter zuweiligem Umrühren, um die Bildung grösserer Krystalle zu verhindern, erkalten. Man sammelt nach 24 Stunden den krystallinischen Niederschlag in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Offnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen ist, lässt gut abtropfen, bedeckt dann das Salz in dem Trichter mit einer Scheibe weissen Fliesspapiers und giesst wiederholt kleine Mengen kalten destillirten Wassers auf, bis das Abtropfende Silberlösung ungetrübt lässt. Das reine Salz wird endlich in einem Spahnsiebe über Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. Salpetersaurer Baryt.

Der in vorhergehender Weise erhaltene salpetersaure Baryt ist ein grobkrystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht feucht wird, liefert durch Auflösen in heissem Wasser und langsames Abkühlen grössere octaëdrische Krystalle, enthält kein Wasser, bedarf über 12 Th. kalten, viel weniger heissen Wassers zur Lösung, ist in Weingeist unlöslich, ebenso in Salpetersäure, daher auch kohlensaurer Baryt von concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Der krystallisirte salpetersaure Baryt verknistert in der Hitze stark, schmilzt und wird allmälig unter starkem Aufschäumen zersetzt (vgl. S. 555). Dessen Eigenschaften und

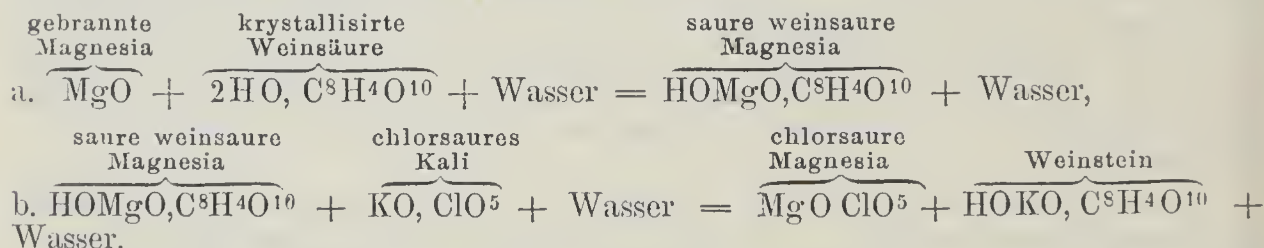
Der salpetersaure Baryt ist leicht erkenntlich an dem Verhalten auf glühender Kohle, wo er mit blassgrünem Lichte verpufft, und an dem Verhalten der sehr stark verdünnten Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure. Um ihn auf Strontian zu prüfen, übergiesst man in einem kleinen Porcellanschälchen etwas von dem fein zerriebenen Salze mit einem Uebermaasse von Salzsäure, dampft zur Trockene ein, zerreibt den Rückstand fein, zieht denselben mit starkem Weingeiste aus und und zündet den Weingeist an — bei Gegenwart von Strontian erscheint die Flamme mehr oder weniger roth gefärbt. Erkennung.

Eine Auflösung von reinem salpetersaurem Baryt in 15 Th. Wasser wird wie Chlorbaryumlösung als Reagens nach gleicher Richtung hin benutzt (vgl. S. 558).

§ 257. 6. Chlorsaurer Baryt, *Baryta chlorica*, = $BaO,ClO^5HO$ = 161 oder $(CO^3)^2Ba,H^2O$ = 322. Der chlorsaure Baryt dient zur Darstellung von Chlorsäure, wird auch in der Feuerwerkerei benutzt und zu diesem Zwecke am besten auf folgendem kleinen Umwege bereitet. Zwei Theile gebrannte Magnesia werden mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers zu einer vollkommenen gleichförmigen Milch angerührt und diese in eine Auflösung von 15 Th. krystallisirter Weinsäure in doppelt soviel Wasser unter stetem Umrühren eingetragen. Die hierdurch gewonnene Lösung von saurer weinsaurer Magnesia, welche Lösung nur eine geringe Beständigkeit hat, bringt man schnell mit einer bereit stehenden Darstellung von chlorsaurem Baryt.

heissen Lösung von $12\frac{1}{4}$ Th. chlorsaurem Kali in der vierfachen Menge Wasser zusammen, rührt das Ganze wohl um und lässt erkalten. Nach 24 Stunden giesst man das Gemisch in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verschlossen, lässt gut abtropfen und süsst den in dem Trichter zurückgebliebenen Weinstein so oft durch Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser aus, bis das Abfliessende mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht sich nicht mehr gelb färbt. Die gesammten Filtrate, welche chlorsaure Magnesia nebst etwas Weinstein aufgelöst enthalten, werden bis auf 16 Th. verdunstet, dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit wird von der geringen Menge abermals abgeschiedenen Weinsteins abgegossen und einer in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzten Auflösung von 16 Th. krystallisirten Aetzbaryts in 100 Th. Wasser in einem dünnen Strahle und unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel zugefügt. Nachdem alle Magnesialösung eingetragen, wird eine kleine Portion von der Mischung filtrirt und das Filtrat mit Barytwasser geprüft. Findet eine Trübung statt, so muss zu dem Inhalte des Kessels noch etwas Aetzbaryt zugefügt werden, wo nicht, so wird das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gegossen. Das in dem Tuche zurückgebliebene Magnesiahydrat wird, nachdem die Flüssigkeit abgegossen, in einem passenden Gefässe mit heissem destillirten Wasser zerrührt und abermals auf das Tuch zurückgegeben. Dieselbe Operation wird noch 2—3 Mal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden endlich in einer Porcellanschaale bis auf ungefähr 50 Th. verdunstet, dann filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschaale an einen warmen Ort zur Verdunstung und Krystallisation hingestellt. Das Product wird gegen 16 Th. betragen.

Aetiologie der Vorgänge. Der Vorgang bei den eben beschriebenen Operationen lässt sich durch nachstehende Gleichungen, unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente, veranschaulichen:



a. $\underbrace{MgO}_{\text{gebrannte Magnesia}} + \underbrace{2HO, C^8H^4O^{10}}_{\text{krystallisirte Weinsäure}} + \text{Wasser} = \underbrace{HOMgO,C^8H^4O^{10}}_{\text{saure weinsaure Magnesia}} + \text{Wasser},$

b. $\underbrace{HOMgO,C^8H^4O^{10}}_{\text{saure weinsaure Magnesia}} + \underbrace{KO, ClO^5}_{\text{chlorsaures Kali}} + \text{Wasser} = \underbrace{MgO\,ClO^5}_{\text{chlorsaure Magnesia}} + \underbrace{HOKO, C^8H^4O^{10}}_{\text{Weinstein}} + \text{Wasser}.$

Die Lösung der sauren weinsauren Magnesia und des chlorsauren Kalis muss gleichzeitig bereitet und beide Lösungen müssen schnell zusammengegossen werden, weil die erstere sich nur kurze Zeit aufgelöst erhält, bald herauskrystallisirt, und dann nur durch eine sehr grosse Wassermenge wieder aufgelöst werden kann, welche letztere aber vermieden werden muss, um nicht die Ausscheidung des Weinsteins zu verhinden.



c. $\underbrace{MgOClO^5}_{\text{chlorsaure Magnesia}} + \underbrace{BaO\,HO\,8HO}_{\text{krystallisirtes Barythydrat}} + \text{Wasser} = \underbrace{MgO\,HO}_{\text{Magnesiahydrat}} + \underbrace{BaO\,ClO^5,HO}_{\text{chlorsaurer Baryt}} + \text{Wasser}.$

Der chlorsaure Baryt krystallisirt unter Lichtentwickelung in wasserhellen, vierseitigen Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche (2- und 1gliedrig), welche 6% Wasser enthalten, in Wasser reichlich, in Weingeist weniger löslich sind. In der Hitze entwickelt er Sauerstoff und hinterlässt Chlorbaryum; mit verbrennlichen Körpern verpufft er heftig; mit $\frac{1}{4}$ Schwefel vorsichtig gemengt und erhitzt, verpufft er mit schönem smaragdgrünem Lichte.

Essigsaurer Baryt. § 258. 7. Essigsaurer Baryt, *Baryta acetica*, $= BaO\bar{A}c = 127{,}5$ oder $(C^2H^3O^2)^2Ba = 255$. Kohlensaurer Baryt wird mit heissem destillirten Wasser zum dünnen Brei angerührt und allmälig verdünnte Essigsäure (concentrirter Essig) bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt. Man lässt die Mischung noch einige Zeit hindurch an einem warmen Orte stehen, giesst dann das Ganze in ein Filter und concentrirt das Filtrat durch Verdunsten. Wenn man die concentrirte heisse Lösung an einem lauwarmen Orte krystallisiren lässt, so enthalten die Krystalle 1 Molecül ($6\frac{1}{3}$ %) Krystallwasser; setzt man dagegen die weniger concentrirte Lösung einer Temperatur von 0° aus, so erhält man wasserhelle säulenförmige

Krystalle mit 3 Molecülen (17 %) Krystallwasser. Bei einer Temperatur von 100 ° C. wird das Salz wasserfrei; in solchem Zustande der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es grösstentheils in kohlensauren Baryt und Aceton (vgl. S. 339). Der essigsaure Baryt ist in Wasser sehr löslich, viel weniger in Weingeist; die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, wird durch Eisenchloridlösung roth gefärbt, aber nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, giebt auch bei grösster Verdünnung mit verdünnter Schwefelsäure sogleich einen weissen Niederschlag.

## 21. Strontium.

Sr = 43,75 oder 87,5.

(*Strontium.*)

§ 259. Strontium ist die metallische Grundlage der Strontianerde, welche 1790 und 1793 von Crawford, Klaproth und Hope als eigenthümlicher Bestandtheil des Strontianits (wesentlich kohlensaurer Strontian), eines bei Strontian in Schottland vorkommenden und nach diesem seinem Fundorte benannten Minerals, entdeckt wurde. Das Strontiummetall selbst ist erst in neuester Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung durch Elektrolyse rein dargestellt worden. Es ist goldgelb, etwas über 2½mal schwerer als Wasser, schmilzt erst in der Rothglühhitze, wird vom Wasser mit Heftigkeit zu Strontiumoxydhydrat oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen. Strontium.

Als Material zur Darstellung des Strontiumoxyds und anderer Strontiumverbindungen dient theils der natürlich vorkommende kohlensaure Strontian, theils das schwefelsaure Mineral, gewöhnlich Coelestin genannt, wegen der bläulichen Farbe, die es zuweilen besitzt. Schwefelsaurer Strontian im fein gepulverten Zustande mit dem gleichen Gewichte trockenen kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen, erleidet eine vollständige Zersetzung (Unterschied vom schwefelsauren Baryt, zu dessen Zerlegung eine weit grössere Menge kohlensaures Alkali erfordert wird). Es entstehen kohlensaures Natron und kohlensaurer Strontian. Durch Behandlung mit Wasser kann ersteres ausgezogen und darauf durch Salz- oder Salpetersäure der letztere aufgelöst und in salz- oder salpetersaures Salz übergeführt werden. Auch auf nassem Wege wird der schwefelsaure Strontian durch kohlensaure Alkalien, selbst durch kohlensaures Ammon (in der Kälte) zersetzt, was beim schwefelsauren Baryt viel schwieriger oder gar nicht der Fall ist (vgl. S. 556). Der schwefelsaure Strontian kann ausserdem auch in gleicher Weise wie der Schwerspath durch Glühen mit Kohle in Schwefelstrontium übergeführt und aus diesem auf nassem Wege durch Behandlung mit Kupferhammerschlage, kohlensaurem Ammon, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure, chlorsaurer Magnesia beliebig Strontianhydrat, kohlensaurer, salzsaurer, salpetersaurer, essigsaurer und chlorsaurer Strontian hergestellt werden. Ueberführung des schwefelsauren Strontians in lösliche Salze.

Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen wird weder durch Schwefelwasserstoff allein, noch durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak, wohl aber durch kohlensaures Ammon, ebenso durch oxalsaures Ammon, verdünnte Schwefelsäure und Gypslösung (Unterschied von den Calciumverbindungen) gefällt. Der schwefelsaure Niederschlag ist in Wasser weit löslicher (1 : 7000 bei reinem Wasser, 1 : 12000 bei schwefelsäurehaltigem Wasser, Fresenius) als der entsprechende Barytniederschlag, daher entsteht derselbe auch nicht sogleich, wenn die Lösung sehr verdünnt, oder auch gar nicht, wenn sie vorher mit einer Auflösung von viel Kochsalz versetzt worden. Dagegen wird durch Zusatz von Weingeist die Empfindlichkeit sehr gesteigert. Der oxalsaure Niederschlag ist in Wasser und freier Essigsäure fast ebenso wenig löslich wie der oxalsaure Kalk, denn er bedarf von ersterem mehr denn das 1200fache zur Lösung. Ammoniumsalze vermehren jedoch die Löslichkeit sehr, was mit dem kleesauren Kalk nicht der Fall Verhalten der Strontiansalze gegen Reagentien.

ist. — Durch Kalium-Eisencyanür, Kiesel-Fluorwasserstoffsäure, zweifach-chromsaures Kali und unterschwefeligsaures Natron werden die in Wasser löslichen Strontiumverbindungen auch bei ziemlicher Concentration weder gefällt noch getrübt (weiterer Unterschied von den Baryumverbindungen).

**Erkennung der unlöslichen Strontiansalze.**

Die in Wasser unlöslichen Strontiansalze sind mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes in verdünnter Salz- und Salpetersäure löslich, und auch in diesen Lösungen kann durch verdünnte Schwefelsäure der Strontian erkannt werden. Um in in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslichen Strontiansalzen, so daher im schwefelsauren Strontian, den Strontian zu erkennen, mischt man etwas davon mit kohlensaurem Natron und dicken Gummischleim, schmilzt eine Probe von der Mischung auf dem Oehre des Platindrahts in der Löthrohrflamme, zerreibt die geschmolzene Probe in einem Schälchen mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter, süsst das Filter zunächst mit destillirtem Wasser, dann mit wenig verdünnter Salzsäure aus, lässt das letzte Filtrat eintrocknen, nimmt den Rückstand mit etwas Weingeist auf und zündet diesen letzteren an — bei Gegenwart von Strontian brennt der Weingeist mit schöner purpurrothen Flamme. Diese Eigenschaft des Strontians, die Flamme brennender Körper roth zu färben, wird auch zur Erkennung des Strontiums in seinen Verbindungen auf trockenem Wege vor dem Löthrohre benutzt. Die Gegenwart von Baryt hebt aber diese Reaction des Strontians auf. — Das Spectrum der Strontiumsalze zeichnet sich durch eine helle blaue, sehr helle rothe und eine orangefarbene Linie aus (vgl. S. 552).

Die quantitative Bestimmung des Strontians ($SrO = 51,75$) geschieht in der Form von schwefelsaurem Strontian $= SrOSO^3 = 91,75$, folglich $\frac{91,75}{51,75} = 1,773$ als Divisor des gewonnenen schwefelsauren Strontians, um die entsprechende Menge reinen Strontians kennen zu lernen.

**Aetzstrontian.**

§ 260. Das Strontianhydrat krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung mit 8 Mol. Wasser, die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo das reine Hydrat, $SrOHO = 60,75$ oder $H^2O^2Sr = 121,5$ zurückbleibt, welches in schwacher Glühhitze schmilzt, dabei aber das Hydratwasser nicht abgiebt, wohl aber in höherer. In kochendem Wasser ist das krystallisirte Strontianhydrat reichlich löslich, viel weniger in kaltem ($^1/_{80}$). Letztere Lösung wird Strontianwasser genannt. Sie wird durch Kohlensäure, verdünnte Schwefelsäure (Unterschied vom Kalkwasser), nicht aber durch Kiesel-Fluorwasserstoffsäure (Unterschied vom Barytwasser), durch Gypslösung erst allmälig getrübt.

**Kohlensaurer Strontian.**

Der kohlensaure Strontian, $SrO\,CO^2 = 73,75$ oder $CO^3Sr = 147,5$, ist, wenn durch Fällung bereitet, ein sehr weisses Pulver, giebt in hoher Temperatur nur schwierig Kohlensäure ab, ohne vorher zu schmelzen, ist in reinem Wasser nur sehr wenig ($^1/_{18045}$) löslich, und noch weniger in solchem, welches freies und kohlensaures Ammoniak enthält. Der Strontianit (natürlicher kohlensaurer Strontian) ist krystallisirt oder krystallinisch, farblos oder durch fremde Einmengungen mannigfaltig schwach gefärbt.

**Chlorstrontium.**

Das Chlorstrontium, gewöhnlich salzsaurer Strontian genannt, $= SrCl = 79,25$ oder $SrCl^2 = 158,5$, ist in Wasser sehr reichlich löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Abkühlen in dünnen Säulen oder Nadeln, welche 6 Aeq. ($40^1/_2$ %) Krystallwasser enthalten. Die wasserleere Verbindung ist in 20 Th. höchst rectificirtem Weingeist löslich (Unterschied von Chlorbaryum, welches von solchem Weingeiste nur sehr wenig gelöst wird), viel weniger ($^1/_{120}$) in wasserfreiem Weingeiste (Unterschied von Chlorcalcium, welches in solchem Weingeiste sehr löslich ist).

**Salpetersaurer Strontian.**

Der salpetersaure Strontian, $SrONO^5 = 105,75$ oder $(NO^3)^2Sr = 211,5$, krystallisirt aus einer heissen Lösung in wasserfreien Octaëdern, beim Verdunsten einer verdünnten wässerigen Lösung bilden sich jedoch wasserhaltige Krystalle von anderer Form, deren Wassergehalt 4 Aeq. oder $25^1/_3$ % beträgt. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 kaltem und $^1/_2$ kochendem Wasser, nicht in höchst rectificirtem Weingeiste (Unterschied von salpetersaurem Kalk). Mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft das Salz mit intensiv rother Flamme, daher die Anwendung in der Feuerwerkerei.

Chlorsaurer Strontian, $SrOClO^5$ = 127,25 oder $(ClO^3)^2Sr$ = 254,5, ist in Wasser sehr löslich, weniger in Weingeist. Die wässerige Lösung giebt bei langsamem Verdunsten undeutliche Krystalle, welche 5 Aeq. (30 %) Krystallwasser enthalten und an der Luft rasch zerfliessen. Chlorsaurer Strontian.

## 22. Calcium.

Ca = 20 oder 40.

(*Calcium.*)

§ 261. Calcium, die metallische Grundlage der Kalkerde, ist im Mineralreiche in grosser Menge verbreitet; es macht als kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Calciumoxyd den wesentlichen Bestandtheil der so häufig und massig vorhandenen Kalk-, Gyps- und Apatitgesteine aus; in Verbindung mit Fluor stellt es die Flussspathgesteine dar, als Chlorcalcium ist es in fast allen nicht alkalischen Quellwässern, besonders in den Soolquellen, enthalten. Auch in dem organischen Reiche ist das Calcium sehr verbreitet, indem es als phosphorsaures Calciumoxyd die Hauptmasse des Knochengerüstes der höheren Thiere, als kohlensaures die Hauptmasse der Korallenthiere und der Gehäuse der Schaalthiere ausmacht. Die ersteren entnehmen diese Verbindungen aus ihren vegetabilischen und animalischen Nahrungsmitteln, die letzteren aus dem Wasser, worin sie sich durch Vermittelung der Kohlensäure gelöst finden, und durch Umwandelung des im Wasser gelösten schwefelsauren Kalks (Gyps). Vorkommen des Calciums.

Das Calcium selbst ist erst in neuerer Zeit von Matthiessen nach Bunsen's Anleitung aus der feurig-flüssigen Chlorverbindung auf elektrolytischem Wege rein abgeschieden worden. Es ist ein hellgelbes Metall von ausgezeichnetem Glanz, sehr dehnbar, lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu sehr feinen Platten aushämmern; das spec. Gew. ist sehr nahe = 1,58. In vollkommen trockener Luft erhält es sich mehrere Tage ohne anzulaufen, in feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach längerer Zeit ganz in Calciumoxydhydrat. Ueber der Weingeistlampe auf einem dünnen Platinblech erhitzt, schmilzt es in Rothglühhitze und verbrennt mit prachtvollem Glanze. Mit Wasser in Berührung verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffgasentwickelung in Calciumoxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure wirkt noch viel heftiger ein, dagegen greift es concentrirteste nicht an. Calciummetall.

Das Calciumoxyd = CaO = 28 oder = 56, gewöhnlich Kalk oder auch Kalkerde genannt, bildet die Grundlage der Calciumsauerstoffsalze, welche in Bezug auf Farbe und Feuerbeständigkeit (mit Ausnahme des kohlensauren Salzes) den Barynm- und Strontiumsalzen gleichen. In Wasser sind besonders das salpetersaure und das essigsaure Salz, ferner die Haloidsalze sehr löslich, wenig löslich das schwefelsaure Salz (etwa $^1/_{100}$), unlöslich oder sehr wenig löslich die phosphorsaure, kohlensaure, weinsaure, citronsaure und oxalsaure Verbindung, ebenso die Verbindung des Calciums mit Fluor. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Calciumsalze wird weder vor noch nach dem Zusatze von Ammoniak durch Schwefelwasserstoff gefällt (Unterschied von den Schwermetallen), ebenso auch nicht durch Ammoniak (Unterschied von Magnesia- und Thonerdesalzen) und bei ziemlicher Verdünnung auch nicht durch Schwefelsäure (Unterschied von den Barynm- und Strontiumsalzen), wohl aber durch kohlensaures (Unterschied von Kalium- und Calciumoxyd. Verhalten der Calciumsalze gegen Reagentien.

Natriumsalzen) und ganz besonders durch oxalsaures Ammon. Der letztere Niederschlag (oxalsaurer Kalk) ist sogar in freier Essigsäure unlöslich und hierdurch überhaupt für die Calciumsalze charakteristisch. Nur Strontiumsalze verhalten sich einigermaassen gleich, doch sind diese durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, welche man hier am besten in der Form von Gypslösung anwendet, von den Calciumsalzen wesentlich unterschieden. Durch Kochen mit einem Ueberschusse von aufgelöstem kohlensauren Kali oder Natron wird der oxalsaure Kalk. wie das entsprechende Baryt- und Strontiansalz, leicht und vollständig zersetzt. — Alle in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen werden durch Salzsäure aufgenommen (das Fluorcalcium ist jedoch nur wenig löslich); um in solchen Lösungen den Kalk zu erkennen, versetzt man dieselben mit einer angemessenen Menge aufgelösten essigsauren Natrons, filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden, und setzt dann oxalsaures Ammon in Auflösung hinzu. Es entsteht bald oder nach kurzer Weile ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, während dagegen verdünnte Schwefelsäure die Mischung ungetrübt lässt. — Vor dem Löthrohre verhalten sich Calciumsalze den Strontiumsalzen etwas ähnlich und färben, wie letztere, die äussere Flamme roth, obwohl weniger intensiv und mehr gelbroth; sie unterscheiden sich pyrochemisch ausserdem von den Baryum- und Strontiumverbindungen noch dadurch, dass sie vor dem Löthrohre auf Platinblech mit Soda erhitzt nicht, wie letztere, zu einer klaren durchsichtigen Masse zusammenschmelzen, so dass man auf diesem Wege selbst eine geringe Menge von Kalk in Baryt- und Strontiansalzen auffinden kann. Schmilzt man z. B. schwefelsauren Baryt oder Strontian mit dem doppelten Volum von Soda auf Platinblech in der äussern Flamme, so bleibt der Kalk, wenn er in jenen Salzen zugegen ist, auf dem Blech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück. — Das Spectrum der Calciumsalze ist durch eine helle orangefarbige und eine helle grüne Linie charakterisirt, und zeigt ausserdem noch schwache rothe, gelbe, und eine violette Linie (vgl. S. 552).

Verhalten vor dem Löthrohre.

Quantitative Bestimmung.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Calciumoxyd (CaO = 28) zunächst als oxalsaures Salz abgeschieden und dieses dann durch mässiges Glühen in kohlensaures Calciumoxyd ($CaOCO^2$ = 50) übergeführt. $\frac{50}{28} = 1{,}786$, folglich giebt jedwede Menge gewonnenen kohlensauren Kalks durch Division mit 1,786 als Quotienten die entsprechende Menge reinen Kalks. Durch Erhitzen bis zum Weissglühen in einem Platintiegel kann der oxalsaure Kalk auch unmittelbar in reinen Kalk übergeführt werden. Dies ist besonders da, wo man des Leuchtgases sich bedienen kann, leicht ausführbar. Der bei + 100 ⁰ C. getrocknete oxalsaure Kalk hat die Zusammensetzung $CaOC^2O^3, HO$ oder $C^2O^4Ca, H^2O$ = 38,36 % Kalk. Zwischen 180 und 200⁰ entweicht alles Wasser, und erst bei beginnender Glühhitze zerfällt das wasserleere Salz in Kohlenoxyd und kohlensaures Salz.

Calciumpräparate von pharmaceutischem Interesse sind folgende:

## 1. Calciumoxyd.



CaO = 28 oder 56.

(Kalk, gebrannter Kalk oder Aetzkalk. *Calcium oxydatum s. Oxydum calcicum, Calcaria usta s. viva.*)

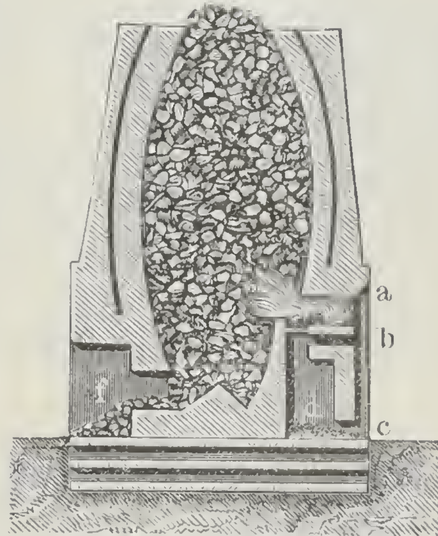
Gebrannter Kalk.

§ 262. Der Kalk ist eins der wichtigsten Hilfsmittel der Gewerbe und Künste und ebenso der chemischen Technik, seine Anwendung daher höchst mannigfaltig und grossartig. Er wird zu diesem Behufe in sehr grossem Maassstabe dargestellt durch Erhitzen bis zum hellen Rothglühen (Brennen) des in so mannigfaltigen Formen in der Natur vorkommenden kohlensauren Kalks (Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kreide, Muschel- und Austernschaalen u. s. w.) in eigenthümlich construirten Oefen (Kalköfen),

wobei die Kohlensäure entweicht und säurefreier Kalk (gebrannter Kalk) zurückbleibt, dessen Volum nicht viel geringer ist als das des angewandten kohlensauren Salzes, während der Gewichtsverlust gegen 40 % und darüber beträgt, je nach der Reinheit des angewandten Materials. Der gebrannte Kalk ist daher im Verhältnisse zu dem ungebrannten ein sehr poröser Körper.

Fig. 119 stellt einen sogenannten continuirlichen Kalkofen dar, welcher durch seitlich angebrachte Heerde erhitzt wird. Diese Heerde befinden sich 6—7 Fuss vom Boden; *d* ist der Aschenfall, den man bei *c* entleert. Die Schüröffnung *a* ist geschlossen, aber durch den Canal *b* tritt die Luft ein. Der fertige Kalk wird durch schwach geneigte Oeffnungen an der Sohle des Schachtes bei *f* herausgezogen, und zum Ersatze desselben neuer Kalkstein oben aufgegeben. In dieser Weise geht das Brennen des Kalks unausgesetzt fort.

Fig. 119.




Der gebrannte Kalk ist entweder reines Calciumoxyd, wenn reiner kohlensaurer Kalk (Kalkspath, Marmor). oder mehr oder weniger durch fremde Stoffe (Kieselsäure, kieselsaure Thonerde und Alkalien, Eisen und Manganoxyd) verunreinigt, wenn Flötzkalk zu dessen Bereitung verwendet worden. Diese Einmengungen sind übrigens für die meisten Anwendungen des Kalks ohne Nachtheil, daher man auch in pharmaceutischen Laboratorien mit seltenen Ausnahmen gewöhnlichen gebrannten Kalk verwendet. In solchen Ausnahmefällen wendet man gebrannten weissen Marmor an und gewinnt diesen am zweckmässigten, indem man irdene Tiegel oder unglasirte Töpfe, welche mehr hoch als weit sind, mit Marmorbruchstücken füllt und in einem Töpferofen längere Zeit der Rothgluth aussetzt (vgl. S. 568).

Verwandelung des gebrannten Kalks in Pulver.

Der gebrannte Marmor ist rein weiss, der gebrannte gemeine Kalkstein hat eine mehr oder weniger grauweisse Farbe; der erstere ist leicht zerreiblich, der letztere weniger, daher dessen Umwandlung in feines Pulver auf gewöhnlichem Wege mit Unannehmlichkeiten verbunden. Man umgeht aber letztere leicht, wenn man den gebrannten Kalk durch Besprengung mit der hierzu erforderlichen Menge Wasser (dem Gewichte nach etwa die kleine Hälfte) zu Staub löscht und das also gewonnene Kalkhydrat dann in einem Tiegel allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Das Hydratwasser entweicht und der Kalk bleibt als feines Pulver zurück, welches man behufs gelegentlicher Verwendung (so zur Bereitung von Schwefelcalcium, zur Entwässerung von Weingeist) in einem mit paraffingetränktem Korke verschlossenen Gefässe aufbewahrt. — In der Löthrohrflamme leuchtet der Kalk blendend weiss, ohne zu schmelzen, er schmeckt laugenhaft ätzend, wirkt auf organische Gebilde zerstörend. Ganze Stücke zerfallen an der Luft unter Absorption von Wasser und Kohlensäure allmälig zu Staub (zerfallener Kalk, eine Verbindung von kohlensaurem und hydratischem Kalk, welche jedoch allmälig vollständig in kohlensaurem Kalk übergeht, Wittstein), daher auch die Anwendung gebrannten Kalks als Austrocknungsmittel. Mit Wasser besprengt, erhitzen

Gelöschter Kalk.

sich die Stücke stark, bersten unter knirschendem Geräusche und Ausstossung von Wasserdämpfen, welche mit feinem Kalkstaube vermischt sind, und zerfallen gänzlich zu Pulver, gelöschter Kalk (*Calcaria extincta*), welcher Kalkhydrat = CaO HO oder $Ca(HO)^2$ ist. Mehr Wasser verwandelt den gelöschten Kalk in einen mehr oder weniger dünnen weissen Brei (Kalkmilch), und sehr viel Wasser (nahe das 7—800fache) löst ihn endlich vollständig auf, wenn er nämlich vollkommen rein und vollständig entkohlensäuert ist. In einer Auflösung von Rohrzucker ist der Kalk in viel reichlicherer Menge löslich, daher eine solche Lösung auch als acidimetrische Flüssigkeit benutzt wird. Der aufgelöste Kalk beträgt nahehin die Hälfte vom vorhandenen Zucker.

Man erkennt den gebrannten Kalk als solchen an dem so eben beschriebenen Verhalten zu Wasser, der alkalischen Reaction der milchigen Flüssigkeit, ferner an der Unschmelzbarkeit beim Erhitzen einer kleinen Probe auf dem Platindraht in der Löthrohrflamme und dem dabei sich entwickelnden blendend weissen Lichte. Er ist um so reiner, je weniger ungelöst zurückbleibt, wenn er fein zerrieben mit concentrirter Essig- oder stark verdünnter Salzsäure in Uebermaass digerirt wird, und je geringeres Aufbrausen dabei stattfindet.

---

Kalkwasser.

§ 263. Kalkwasser. Die Auflösung des Kalkhydrats in Wasser ist unter dem Namen Kalkwasser (*Aqua Calcis s. Calcariae*, *Calcaria soluta*) officinell, und wird am besten auf die Weise bereitet, dass man etwa 1 Pfund frisch gebrannten Kalk in einem irdenen Topf mit soviel Wasser übergiesst, dass dieses darüber steht, den Topf bedeckt und bei Seite stellt, bis der Kalk vollständig zu einem gleichmässigen dicken Brei zerfallen ist. Man fügt hierauf unter Umrühren mit einem eisernen Spatel noch 30—40 Pfund Wasser zu, giesst nach kurzer Weile die milchigte Flüssigkeit von dem gröbern Bodensatze in eine passende grosse Flasche ab, verschliesst diese mit einem gut schliessenden paraffingetränkten Korke und stellt sie zum Abklären bei Seite. Nach 12—24 Stunden lässt man mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit in das Standgefäss abfliessen. Auf den Bodensatz in der Flasche giesst man eine neue Portion Wasser auf, schüttelt um und setzt bei Seite, bis der Inhalt des Vorrathgefässes verbraucht ist. Das Aufgiessen des frischen Wassers kann in ähnlicher Weise noch mehrere Male wiederholt werden. Endlich wird die Flasche vollständig entleert und wie zuvor mit frischer Kalkmilch gefüllt. — Man unterschied früher *Aqua Calcis prima*, *secunda* und *tertia*, worunter man die verschiedenen Auslaugeflüssigkeiten verstand, welche durch successives Uebergiessen des Kalks mit neuen Portionen Wasser, nachdem man die vorhergehenden abgelassen hatte, gewonnen wurden. Das dritte Kalkwasser wurde als milder in seinen Wirkungen vorzugsweise benutzt. Durch Kuhlmann ist zuerst nachgewiesen worden, dass die Unterscheidung keinesweges unbegründet ist, besonders wenn der zur Bereitung des Kalkwassers benutzte gebrannte Kalk, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht aus reinem Kalkspath oder Marmor, sondern aus thonigem Kalksteine gewonnen worden. Dieser letztere enthält durch seinen Thongehalt stets grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Kali, welches in der Hitze vom Kalk aufgeschlossen und zersetzt wird, so dass bei der Einwirkung des Wassers das Kali als kaustisches Kali gelöst wird, das natürlicherweise in die ersten Auslaugeflüssigkeiten übergeht und deren Alkalität erhöht.

Eigenschaften des Kalkwassers.

Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, schmeckt laugenhaft, bräunt Curcumapapier und bläut rothes Lackmuspapier. Es enthält $^1/_{800}$ bis $^1/_{700}$ Kalk gelöst und trübt sich beim Erwärmen, indem ein Theil des aufgelösten Kalkhydrats krystallinisch sich ausscheidet, da es in heissem Wasser weniger (etwa halb so viel) löslich ist, als in kaltem. Dem Zutritte der Luft blossgegeben, absorbirt es Kohlensäure und es scheidet sich kohlensaurer Kalk, welcher die Wandungen des Gefässes überzieht, ab; es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, welche am besten durch Korkstöpsel, die mit Paraffin getränkt sind, verschlossen werden. Zu Flüssigkeiten, welche freie oder

gebundene Kohlensäure, freie Arsen- oder arsenige Säure, freie Phosphorsäure, Klee-, Wein- und Traubensäure enthalten, in Uebermaass zugesetzt, veranlasst Kalkwasser Niederschläge welche Verbindungen von Kalk mit der betreffenden Säure sind und sich mehr oder weniger in überschüssiger Säure lösen. — Aus Flüssigkeiten, welche Talk- und Thonerde oder irgend ein basisches Schwermetalloxyd aufgelöst enthalten, schlägt es diese in Folge der grösseren Basicität des Kalks nieder, und die Flüssigkeit enthält dann Kalksalz in Auflösung. Unterhalb einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten gelassen, setzt es kleine Krystalle von reinem Kalkhydrat ab.

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Kalkwasser als solches speciell an der alkalischen Reaction, an der Trübung, welche es beim Einblasen von Luft aus den Lungen erleidet, und dem Verschwinden dieser Trübung beim Zusatze von etwas verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Baryt- und Strontianwasser). Es besitzt die hinreichende Concentration, wenn beim Erwärmen einer Probe in einem Reagircylinder die Wandungen des letzteren mit einem weissen Absatze sich beschlagen (vgl. E. Biltz a. a. O. S. 106, hinsichtlich der Prüfung auf Kaligehalt vgl. Handb. der pharmac.-chem. Analyse etc. S. 113).

## 2. Kohlensaurer Kalk.



$CaO CO^2 = 50$ oder $CO^3Ca = 100$.

(Kohlensaures Calciumoxyd. *Calcaria carbonica, Carbonas calcicus.*)

Kohlensaurer Kalk.

§ 264. Der **kohlensaure Kalk** kommt in der Natur in grosser Menge unter verschiedenen Formen und in verschiedener Reinheit vor; er krystallisirt in Formen, welche ein stumpfes Rhomboëder (3- und 3gliederig) oder eine gerade rhombische Säule (2- und 2gliedrig) zur Grundform haben. Den ersteren, bei weitem der häufigste, nennt man **Kalkspath**, den letzteren **Arragonit**. Beide sind auf nassem Wege, und zwar der erste bei gewöhnlicher Temperatur, der letztere in der Wärme entstanden, doch sind beide wasserleer, aber in der Dichtigkeit verschieden (das spec. Gew. des Kalkspaths ist wenig über 2,7, das des Arragonits nahe an 2,95). Ferner kommt der kohlensaure Kalk häufig auch körnigkrystallinisch vor (Marmor, Tropfstein), erdig (Kreide) und dicht (Kalkstein); letzterer enthält die meisten fremden Einmengungen (Thon, kohlensaure Magnesia, Eisen- und Manganoxydhydrat). Endlich macht kohlensaurer Kalk auch den Hauptbestandtheil vieler thierischer Theile, so der Korallen, Austerschaalen, Muschelschaalen, Eierschaalen, Krebssteine u. s. w. aus, und in der That wurde auch ehemals der arzneilich angewandte kohlensaure Kalk von Austerschaalen hergenommen, welche zu diesem Behufe mit Wasser abgekocht, mit Bürsten von den Unreinigkeiten befreit, dann gut abgewaschen, getrocknet und schliesslich in feines Pulver verwandelt werden sollen. Sie führen dann den Namen *Conchae praeparatae*, und enthalten also gereinigt durchschnittlich 98% kohlensauren Kalk mit Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Alkali; das Uebrige wird wesentlich von einem in Essigsäure und verdünnter Kalilauge unlöslichen stickstoffhaltigen organischen Bindemittel (Conchioïn) ausgemacht.

Animalischer kohlensaurer Kalk.

Chemisch-reiner kohlensaurer Kalk.

Auf chemischem Wege erhält man chemisch reinen kohlensauren Kalk durch Fällung einer Auflösung von reinem Chlorcalcium (vgl. § 267) mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon, zu welcher man eben so viel

Salmiakgeist zugesetzt, als festes Salz aufgelöst worden. Der Niederschlag, welcher anfangs amorph und voluminös erscheint, fällt nach einiger Zeit zusammen, wird krystallinisch und dichter; er wird auf einem Seihetuche gesammelt, mit destillirtem Wasser vollständig ausgesüsst, endlich bei etwa 200° C. getrocknet. So bereitet ist der kohlensaure Kalk ein blendend weisses Pulver, dessen kleinste Theilchen unter dem Mikroskop betrachtet die rhomboëdrische Kalkspathform darbieten. In reinem Wasser ist derselbe nur sehr wenig löslich (kaum $^{1}/_{30000}$), noch viel weniger in Wasser, welches freies und kohlensaures Ammon enthält, reichlicher dagegen in Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon. Am reichlichsten wird er von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen, und zwar lösen nach den Untersuchungen von Lassaigne 1136 Th. bei + 10° C. mit Kohlensäuregas gesättigtes Wasser 1 Th. kohlensauren Kalk auf.

Alles Quellwasser enthält daher auch in Folge des nie fehlenden Gehalts an freier Kohlensäure eine diesem Gehalt entsprechende Menge kohlensauren Kalk gelöst. Wird solches Wasser zur Trockene verdunsten gelassen und der Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, so bleibt der kohlensaure Kalk nebst etwas kohlensaurer Magnesia, Eisenoxyd und Kieselsäure ungelöst zurück. Verdünnte Essigsäure nimmt die beiden ersteren auf; aus dieser Lösung kann dann der Kalk mittelst Kleesäure niedergeschlagen werden, während die Magnesia nicht gefällt wird.

Durch mässige Glühhitze wird der kohlensaure Kalk in Kalk und Kohlensäure zersetzt (Unterschied vom kohlensauren Baryt und Strontian), und es beruht darauf der Vorgang beim Kalkbrennen. Die Entkohlensäuerung des kohlensauren Kalks wird besonders befördert, wenn während der Erhitzung feuchte Luft oder Wasserdampf darüber strömen gelassen wird. Auf diese Erfahrung gründet sich denn auch der Vorschlag von Borsarelli, bei Bereitung von reinem Aetzkalk im Kleinen die dazu zu verwendenden Marmorbruchstücke in einen Tiegel zu füllen, durch dessen Boden ein 1 Zoll weites Loch gemacht ist, und diesen nun in einem gut ziehenden Windofen mit einem Wasser enthaltenden Gefässe unterhalb des Rostes der Glühhitze auszusetzen. Die Entkohlensäuerung soll bei diesem Verfahren kaum $1\,^{1}/_{2}$ stündiges Glühen erfordern.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt den kohlensauren Kalk als solchen auf trockenem Wege an dem blendend weissen Lichtscheine, welchen er beim Erhitzen auf Kohle oder Platindrahte entwickelt, und der stark alkalischen Reaction des nachträglich mit Wasser befeuchteten Rückstandes; auf nassem Wege an der unter Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Essigsäure, dem Ungetrübtbleiben der Auflösung durch Gypswasser und der starken Trübung durch eine Auflösung von Oxalsäure. Die Reinheit bedingt ausserdem völlige Unveränderlichkeit der Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser sowohl vor als nach dem Zusatz von reinem Aetzammoniak.

Der animalische kohlensaure Kalk, so die präparirten Austerschaalen, entspricht allerdings diesen Anforderungen nicht ganz. Die Lösung in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure geht niemals ganz vollständig vor sich, immer bleibt eine geringe Menge organischer Substanz zurück; die filtrirte Flüssigkeit muss allerdings beim Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser ebenfalls durchaus ungetrübt bleiben, doch entsteht bei nachherigem Zufügen von Aetzammoniak immer eine geringe weissliche oder grünliche Trübung (von nie fehlenden Spuren phosphorsauren Kalks und Eisens herrührend). Ein reichlicher Niederschlag verräth ein thierisches Kalksalz mit überwiegendem phosphorsauren Kalk (z. B. Knochen- oder Hornasche, *Cornu Cervi ppt.*). Das Pulver der Austerschaalen (*Conchae ppt.*) erscheint unter dem Mikroskope als perlmutterglänzende Flitterchen von durchaus

unregelmässigen Umrissen und sehr verschiedener Grösse, prächtig irisirend und bei einem gewissen Einfalle des Lichts besonders blau und grün schillernd (Schlossberger). Die sogenannten präparirten Austerschaalen des Handels sind aber häufig nur präparirte und geschlemmte Kreide, welche übrigens, wenn sie sonst rein, den arzneilichen Anforderungen (leichte und schnelle Resorbirbarkeit) vielleicht besser entsprechen dürfte als die ersteren. Ist doch auch die Kreide grossentheils thierischen Ursprungs, da sie, wie von Ehrenberg nachgewiesen, fast immer aus den Ueberresten der kalkigen Gehäuse mikroskopischer Thierchen besteht, daher auch bei deren Behandlung mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ein kieseliger Rückstand verbleibt.

### 3. Phosphorsaurer Kalk.

§ 265. Der ehemals unter der Form von weissgebranntem Hirschhorn (*Cornu Cervi ustum praeparatum*) officinelle animalische phosphorsaure Kalk, und ebenso auch die geschlemmte und ausgewaschene sogenannte Knochenerde oder Knochenasche (*Ossa ad albedinem usta praeparata*) bestehen im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk ($3CaO, cPO^5$ oder $(PO^4)^2Ca^3$) mit geringem Gehalt an kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia und noch geringerem Gehalte an Fluorcalcium. Der krystallinische mineralische phosphorsaure Kalk, Apatit genannt, ist $3(3CaO, PO^5) + CaCl$ oder $CaFl$; der Phosphorit kommt in der Zusammensetzung mit der Knochenerde überein, ist auch wie diese amorph. — Die Knochenerde wird in chemischen Werkstätten wesentlich zur Ausscheidung von Phosphorsäure, behufs deren Verwendung zur Gewinnung phosphorsauren Natrons und Phosphors selbst, verwendet. Zur unmittelbaren medicinischen Anwendung benutzt man am zweckmässigsten das künstlich dargestellte reine Salz (*Calcaria phosphorica medicinalis*), wovon man übrigens zwei Arten unterscheidet, nämlich: *α*) $3CaO, cPO^5 + Aq.$ und *β*) $HO2CaO, cPO^5$ oder $PO^4CaH + Aq.$ Letzterer dürfte in arzneilicher Beziehung den Vorzug verdienen. Phosphorsaurer Kalk.

Die Verbindung *α*, welche eben im wasserleeren Zustande den Hauptbestandtheil der Knochenerde ausmacht, wird rein gewonnen, indem man eine filtrirte Lösung von 1 Gewichtsth. geschmolzenem Chlorcalcium zunächst mit 1 Gewichtsth. Salmiakgeist versetzt, die Mischung, wenn nöthig, nochmals rasch filtrirt und dann eine Auflösung von 2 Gewichtsth. officinellen phosphorsauren Natrons in der achtfachen Menge Wasser hinzufügt. Der entstandene gelatinöse Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Er stellt dann ein weisses erdiges Pulver dar, woran auch mit dem bewaffneten Auge nichts Krystallinisches wahrgenommen werden kann, färbt sich sowohl vor als nach dem Glühen auf Platinblech beim Uebergiessen mit Höllensteinlösung schön dottergelb.

Um die Verbindung *β* zu erhalten, löst man fein gepulverte weiss gebrannte Knochen in mit der doppelten Menge Wasser verdünnter officineller Salzsäure bis zur Sättigung auf (auf 5 Th. officineller Salzsäure wird man 2 Th. Knochenpulver bedürfen), filtrirt und vermischt das Filtrat mit einer Lösung von doppelt so viel officinellem phosphorsauren Natron, als man Knochenerde verbraucht hat, in der achtfachen Wassermenge. Man sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche, wäscht gut aus und lässt dann auf Thonplatten an einem warmen Orte trocken werden. Es stellt ein aus zarten weissen Blättchen bestehendes Pulver dar, welches beim Uebergiessen mit einer verdünnten Höllensteinlösung, wie das vorhergehende sich gelb färbt, nach dem Glühen auf Platinblech aber diese Reaction

nicht mehr zeigt, da es hierdurch in zweibasisch-phosphorsauren (pyrophosphorsauren) Kalk ($2CaO, bPO^5$ oder $P^2O^7Ca^2$) übergeführt worden, welcher mit Silberoxydlösung weisses pyrophosphorsaures Silberoxyd giebt.

Beide Arten von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk sind in Wasser unlöslich, doch wird das Salz $\beta$ durch anhaltendes Kochen mit Wasser mehr oder weniger vollständig in ungelöst bleibenden $3CaO, cPO^5$ und in die saure Verbindung, $CaO\,2HO, cPO^5$ oder $(PO^4)^2CaH^4$, welche in Lösung übergeht, zersetzt. In mässig verdünnte erwärmte officinelle Salpetersäure allmälig eingetragen, sind beide Arten leicht und vollständig und ohne Aufbrausen löslich (gebrannte Knochen brausen dabei etwas auf). Die Lösung erleidet durch Gypslösung keine Trübung (Abwesenheit von Baryt- und Strontiansalzen), und wird dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt und darauf, wenn nöthig, filtrirt, so muss das Filtrat beim Zusatze von gutem Schwefelwasserstoffwasser durchaus unverändert bleiben (Abwesenheit von Schwermetallen), durch Oxalsäurelösung aber reichlich weiss gefällt werden (Nachweiss des Kalks). Die Phosphorsäure in beiden Salzen ergiebt sich aus dem oben angegebenen Verhalten gegen Höllensteinlösung, kann aber auch in der salpetersauren Lösung sowohl durch molybdänsaures Ammon, als auch durch eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd-Ammoniak erkannt werden (vgl. S. 171).

## 4. Unterphosphorigsaurer Kalk.



$$CaO\,2HO, PO = 85 \text{ oder } (PO^2H^2)^2Ca = 170.$$

(*Calcaria hypophosphorosa, Hypophosphis calcicus.*)

Unterphosphorigsaurer Kalk. § 266. Man bereitet sich zunächst fein zertheilten Phosphor, entweder nach der Methode von Böttger (vgl. S. 163) oder, für gegenwärtigen Zweck noch besser, indem man in ein Glas mit etwas starken Wandungen und von solchem räumlichen Inhalt, dass es von den aufzunehmenden Substanzen nur zur Hälfte angefüllt wird, 1 Gewichtsth. Phosphor, 2 Gewichtsth. Glas- oder Quarzpulper, wovon der Staub abgesiebt, und 3 Gewichtsth. Wasser giebt, das Glas dann durch behutsames Eintauchen in warmes Wasser bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, hierauf gut verkorkt und nun bis zum völligen Erkalten stark schüttelt. Man entleert hierauf das Glas vorsichtig in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale, giesst das überstehende Wasser zum grossen Theile ab und trägt in den Rest so viel zu Staub gelöschten frisch gebrannten Marmor ein, als erforderlich, um unter Umrühren mit einem Porcellanspatel einen dickflüssigen Brei zu erzeugen, jedenfalls aber dem Gewichte nach das Doppelte und darüber vom angewandten Phosphor. Man lässt die Schaale an einem abgesonderten, aber offenen Orte unter zuweiligem Umrühren so lange stehen, als noch beim Umrühren Blasen von alsbald sich entzündendem Phosphorwasserstoffgas hervorbrechen. Die Einwirkung dauert viele Tage, kann aber durch Erwärmung der Schaale und ihres Inhalts bis höchstens 40° C., damit die Phosphortheilchen nicht schmelzen, zusammenfliessen und zu Boden sinken, bedeutend beschleunigt werden. Der hierbei die Bildung von unterphosphorigsaurem Salze bedingende Vorgang entspricht nachstehender Gleichung:



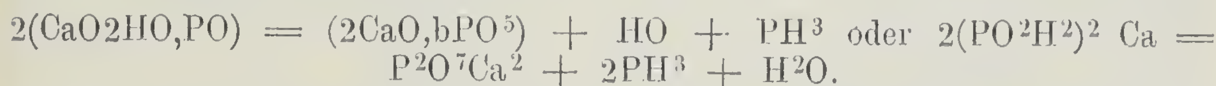
$$3CaO\,HO + 4P + 6HO = PH^3 + 3(CaO\,2HO, PO).$$

Gleichzeitig entsteht aber auch etwas phosphorigsaures Salz, welches unlöslich ist.

Man verdünnt schliesslich die Masse mit Wasser, giesst auf ein Filter und süsst den Rückstand im Filter wiederholt mit reinem Wasser aus. Man lässt hierauf Kohlensäuregas in das Filter einströmen, um den vorhandenen freien Kalk auszufällen, lässt dann eine Zeit lang in gelinder Wärme verdunsten und filtrirt abermals von dem abgeschiedenen kohlensauren Kalk ab. Man lässt endlich zur

Krystallisation verdunsten, zuerst in gelinder Wärme, dann unter einer Glocke neben concentrirter Schwefelsäure.

Der unterphosphorigsaure Kalk krystallisirt in kleinen durchsichtigen luftbeständigen schiefen sechsseitigen Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten, farb- und geruchlos sind und in 6 Th. Wasser sich lösen, nicht in Weingeist. Die Lösung schmeckt etwas bitter, wird nach vorgängiger starker Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, wohl aber durch aufgelöste Oxalsäure und durch Höllensteinlösung. Der letztere Niederschlag ist anfangs weiss (unterphosphorigsaures Silberoxyd), wird aber bald schwarz durch Umwandelung in metallisches Silber und Phosphorsilber. Ausser an diesen Reactionen ist der unterphosphorigsaure Kalk auch erkenntlich an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Probircylinder über der Weingeistflamme — unter Verknistern wird das Salz zersetzt, es giebt entzündliche phosphorische Dämpfe aus und hinterlässt einen Rückstand, welcher nach dem Erkalten gelbröthlich gefärbt erscheint und aus pyrophosphorsaurem Kalk und wenig rothem Phosphor besteht, nämlich:



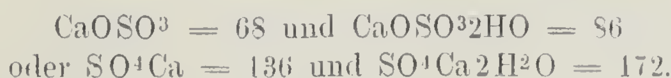
$$2(CaO2HO,PO) = (2CaO,bPO^5) + HO + PH^3 \text{ oder } 2(PO^2H^2)^2 Ca = P^2O^7Ca^2 + 2PH^3 + H^2O.$$

Der rothe Phosphor rührt von der Zersetzung eines Theils des Phosphorwasserstoffs durch die Hitze her und bleibt beim Aufnehmen dieses Rückstandes durch Salzsäure zurück.

---

Das nach der ersten Filtration im Filter zurückgebliebene Gemenge aus überschüssigem Kalk, Glaspulver und etwas Phosphor wird nach Durchstechung des Filters in das Schüttelgefäss zurückgespült und allmälig rohe Salzsäure bis zur sauren Reaction zugegeben, wodurch der Kalk gelöst wird. Man giesst die Lösung ab, spült den Rückstand durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen aus, bis alle saure Reaction verschwunden, verschliesst dann das Glas und bewahrt es nebst Inhalt zur nächsten Operation auf.

## 5. Schwefelsaurer Kalk.



$$CaOSO^3 = 68 \text{ und } CaOSO^32HO = 86$$
$$\text{oder } SO^4Ca = 136 \text{ und } SO^4Ca2H^2O = 172.$$

(*Calcaria sulfurica. Sulfas calcicus.*)

§ 267. Der schwefelsaure Kalk kommt im Mineralreiche in verschiedenen Zuständen und Formen vor, so wasserleer, obwohl nicht sehr häufig, und führt in solchem Zustande im Mineralsysteme den Namen Anhydrit, viel häufiger aber wasserhaltig, und wird dann Gyps genannt. Der Gyps findet sich entweder krystallinisch (Gypsspath, Marienglas, Fraueneis, unter welchem letztern Namen zuweilen aber auch Glimmer, Lapis specularis, verstanden wird), oder körnig-krystallisirt (Gypsstein, Alabaster) vor. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und enthält in 100 Theilen 32,56 Kalk, 46,51 Schwefelsäure und 20,93 Wasser. Das Wasser ist theils als Kystallwasser, theils als salinisches Wasser darin enthalten. Das erstere entweicht schon bei einer Temperatur innerhalb

Schwefelsaurer Kalk.

100 und 120° C., das letztere kann nur durch eine allmälige Erhitzung bis zu 250° C. vollständig entfernt werden. Solchen entwässerten Gyps nennt man gebrannten Gyps (*Calcaria sulfurica usta* Ph. Germ. 1872). Er hat die Eigenschaft, mit Wasser zu einem Brei angerührt, das verlorene Wasser allmälig wieder aufzunehmen, sich dabei auszudehnen und mehr oder weniger schnell zu einer festen Masse zu erhärten. Es beruht hierauf die vielfache Anwendung des gebrannten Gypses zur Darstellung von Formen, Abgüssen, Mörtel, Kitt u. s. w. Wird der Gyps weit über die zu seiner Entwässerung nöthige Temperatur erhitzt, so schmilzt er und nimmt beim Erkalten die krystallinische Structur des Anhydrits an und ist nun nicht mehr fähig, in Berührung mit Wasser letzteres aufzunehmen und damit zu erhärten. Man nennt solchen überhitzten Gyps todtgebrannt. Mit Kohle geglüht wird der Gyps zu Schwefelcalcium desoxydirt.

Gebrannter Gyps.

Auflöslichkeit des Gypses.

Der Gyps bedarf nahehin 400 Th. reines Wasser zur Lösung, und zwar ist die Löslichkeit bei 35° C. am grössten (1 : 393), darüber und darunter etwas geringer. In salzsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser ist er in etwas grösserer Menge löslich, ebenso auch in kochsalzhaltigem Wasser. In Weingeist ist er nur sehr wenig löslich. Durch Auflösungen von kohlensauren Alkalien, selbst kohlensaurem Ammon wird er schon in der Kälte, rascher in der Wärme vollständig zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Alkali und kohlensaurer Kalk. Dagegen wird kohlensaurer Kalk durch Kochen mit Auflösungen von schwefelsauren Alkalien nicht in schwefelsauren Kalk übergeführt (Unterschied von kohlensaurem Baryt). Eine concentrirte Lösung von unterschwefeligsaurem Natron führt den schwefelsauren Kalk in ein lösliches Doppelsalz aus unterschwefeligsauren Kalk und unterschwefeligsaurem Natron über, wobei gleichzeitig schwefelsaures Natron entsteht, was ein Mittel abgiebt, denselben von schwefelsaurem Baryt und Strontian zu trennen.

Dessen Erkennung.

Man erkennt den Gyps als solchen leicht, wenn man etwas davon mit Wasser erwärmt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat portionweise mit Kleesäure und mit Chlorbaryumlösung prüft. Im ersteren Falle entsteht eine Trübung, welche durch Essigsäure nicht hinweggenommen wird, im zweiten Falle eine Trübung, welche durch Salzsäure nicht verschwindet.

Die im Handel unter den Namen Annalin und Pearl hardening vorkommende und bei der Papierfabrication benutzte Waare ist künstlich dargestellter schwefelsaurer Kalk, durch Fällung einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium mit einer gleichen Lösung von schwefelsaurem Natron.

## 6. Unterchlorigsaurer Kalk.



CaOClO = 71,5 oder $(ClO)^2Ca$ = 143

(*Calcaria hypochlorosa. Hypochloris calcicus.*)

Chlorkalk.

§ 268. Der unterchlorigsaure Kalk bildet den wesentlichen Bestandtheil des sogenannten Chlorkalks (*Calcaria chlorata*) oder Bleichkalks und ist auch nur in dieser Form in Anwendung. Der Chlorkalk wird im Grossen in eigenen Fabriken bereitet, indem man gasförmiges Chlor durch pulveriges Kalkhydrat absorbiren lässt und starke Erwärmung, welche die Bildung von chlorsaurem Kalk (vgl. S. 136) veranlassen würde,

möglichst vermeidet. Es findet hierbei eine chemische Wechselwirkung zwischen je 2 Aeq. Chlor und Calciumoxydhydrat statt, so dass 1 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk entstehen, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für O und Ca und der ältern Constitutionsformeln):



$$2CaOHO + 2Cl = CaCl + CaOClO + 2HO.$$

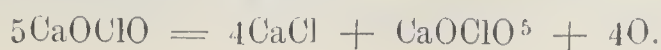
Ein solches Präparat würde gegen 49% Chlor enthalten. Dieses wird aber niemals erreicht, weil dem Präparat stets mehr oder weniger basisches Chlorcalcium oder vielleicht auch basischer unterchlorigsaurer Kalk beigemengt ist. Der höchste Chlorgehalt, welchen man erzielt, ist 32%, demnach würden in einem solchen Chlorkalk Calcium, Sauerstoff und Wasser je zu 1 Aeq., das Chlor zu $\frac{1}{2}$ Aeq. enthalten sein, oder es ist darin 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk mit 1 Aeq. vierfach-gewässertem zweifach-basischen Chlorcalcium verbunden (= $CaOClO + CaCl2CaO4HO$), was in Procenten ausgedrückt 32,0 Chlor, 51,6 Kalk und 16,4 Wasser giebt. Der Chlorkalk des Handels zeigt aber mehrentheils diesen Chlorgehalt nicht, was einerseits daher rührt, dass bei der Fabrikation das Kalkhydrat in einem grösseren Verhältnisse angewandt worden, andererseits dass im Grossen auch jener Chlorgehalt schwierig und wohl nur mit Hilfe rotirender Vorrichtungen, die nicht in allen Fabriken eingeführt, erzielt, auch nicht immer die Temperatur niedrig genug erhalten werden kann, um einen Verlust an bleichendem Chlor durch Bildung von chlorsaurem Salze zu vermeiden, welches letztere auch bei zu raschem Einströmen des Chlors entsteht, insofern hierdurch bereits gebildetes unterchlorigsaures Salz in Chlorcalcium und chlorsaures Salz übergeführt wird, nämlich:



$$CaOClO + 4CaO + 4Cl = CaOClO^5 + 4CaCl.$$

Eigenschaften des Chlorkalks.

Der Chlorkalk ist ein weisses körniges Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure; mit 10 Th. Wasser sorgfältig angerührt, tritt es an dieses die löslichen Gemengtheile, unterchlorigsauren Kalk, Chlorcalcium und etwas Kalkhydrat, ab, während der grösste Theil des letzteren ungelöst zurückbleibt. Der filtrirte wässerige Auszug ist fast farblos, von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack. Rothes Lackmuspapier wird bei der ersten Berührung dadurch gebläut, nach kurzer Zeit aber gebleicht. Säuren, auch die schwächsten, im Ueberschuss angewandt, entwickeln daraus Chlor unter Bildung eines Calciumsalzes, daher auch Chlorkalk unter Beihilfe von Säure dem freien Chlor vollkommen ähnlich bleichend, desinficirend und oxydirend wirkt. Lässt man aber die Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) im stark verdünnten Zustande in einem sehr dünnen Strahle und nur in solcher Menge zu der Chlorkalklösung treten, dass sie höchstens den Kalk des unterchlorigsauren Salzes zu neutralisiren vermag, so bleibt das beigemischte Chlorcalcium unzersetzt und nur die unterchlorige Säure wird frei und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Der Einwirkung der Wärme oder auch des directen Sonnenlichtes ausgesetzt, entwickelt eine concentrirte Chlorkalklösung Sauerstoffgas und hält zuletzt nur noch Chlorcalcium und chlorsauren Kalk gelöst, nämlich:



$$5CaOClO = 4CaCl + CaOClO^5 + 4O.$$

Solche Zersetzung kann unter Umständen auch im trocknen Chlorkalk von selbst eintreten, wobei die Gefässe zersprengt und der Inhalt umhergeworfen wird. Ist die Chlorkalklösung verdünnt, so wird beim Erwärmen kein oder nur wenig Sauerstoffgas entwickelt, sondern der unterchlorigsaure Kalk zerfällt geradeauf in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk, nämlich:

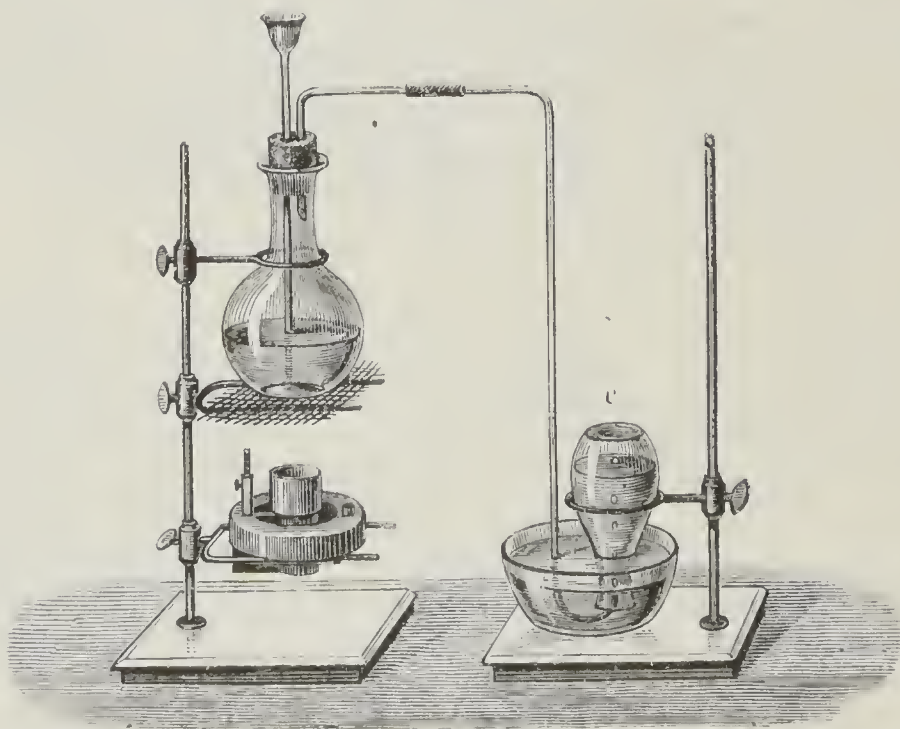


$$3CaOClO = 2CaCl + CaOClO^5$$

Manganhyperoxyd, Kobalt- und Nickeloxyd, ebenso auch Eisen- und Kupferoxyd, mit Chlorkalklösung zusammengebracht, veranlassen die Entwickelung von Sauerstoffgas, bis nur Chlorcalcium übrig ist. (E. Mitscherlich.)

Am nettesten tritt die Reaction ein bei Anwendung von Kobaltoxyd oder auf Zusatz einer sehr kleinen Menge einer Kobaltsalzlösung (insofern aus dieser durch das freie Alkali zunächst Kobaltoxydul abgeschieden wird und dieses schnell in Oxyd übergeht) zu der klaren Chlorkalklösung. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Entwickelung von Sauerstoffgas nur langsam vor sich, in der Wärme dagegen sehr rasch. — Man kann daher dieses Verhalten zur Gewinnung von Sauerstoffgas auf nassem Wege benutzen. Nach vollendeter Operation sammelt sich das Kobaltoxyd am Boden, die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Siedegefäss zur nächsten Operation bei Seite gestellt. Eine Erneuerung des Kobaltzusatzes ist dann überflüssig, und es ist nur nöthig, von Neuem Chlorkalk-

Fig. 120.

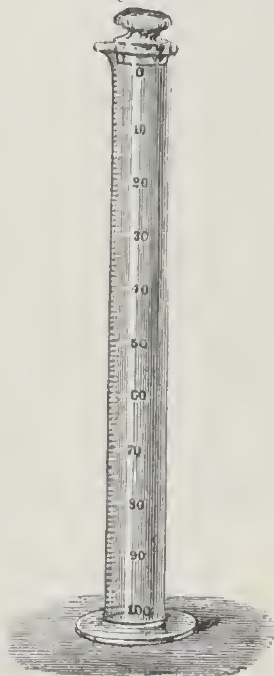


lösung aufzugiessen. Diese stellt man zu diesem Zwecke am besten auf die Art her, dass man besten Chlorkalk in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit der zwanzigfachen Menge Wasser, welches man allmälig zusetzt, auf das genaueste zerreibt, die Milch dann in eine mehr hohe als weite verschliessbare Flasche giesst, absetzen lässt, dann decantirt, damit eine neue Portion Chlorkalk in gleicher Weise behandelt und dies noch einige Male wiederholt. Auf diese Weise gelangt man leicht dahin, sich aus einem guten Chlorkalk eine Lösung darzustellen, die das 25fache Volum und darüber Sauerstoffgas entwickelt. Zur Ausführung der Operation bedient man sich am besten eines Setzkolbens, den man bis zu $^3/_4$ anfüllt und über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drahtnetze erwärmt (Fig. 120).

Werthbestimmung des Chlorkalks.

Die Güte des Chlorkalks, d. h. dessen Gehalt an wirksamen Chlor, ermittelt man folgendermaassen: Man bereitet sich eine Lösung von 15½ Decigrm. krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer mittelst verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile unmittelbar bereiteten wässerigen Lösung des Salzes durch Weingeist erhält) in 30 Grm. oder 30 K.-C. destillirten Wassers, zu welcher man nach geschehener Lösung noch 10—12 Grm. offic. Chlorwasserstoffsäure zufügt. Anderseits wägt man 10 Grm. (oder 100 Decigrm.) von dem zu prüfenden Chlorkalk ab, zerreibt denselben in einem Mörser mit Ausguss sorgfältig mit Wasser, giesst dann die trübe Mischung in ein tarirtes Glas (oder in einen in 100 K.-C. getheilten Messcylinder mit Ausguss, Fig. 121) und spült den Mörser wiederholt mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen 100 Grm. betrage (oder dass der Messcylinder bis zum obersten Theilstriche gefüllt sei). Man schüttelt das Ganze wohl unter einander, lässt ein wenig absetzen und fügt nun von dieser Mischung zu der zuerst erwähnten Eisenoxydullösung allmälig und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe soviel hinzu, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen. Ob dies geschehen, ermittelt man dadurch, dass man von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden Glasstabes etwas von der Mischung mit einem der auf einer Glastafel oder Porcellanplatte vertheilten Tropfen von einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanid) zusammenbringt — so lange hierbei noch eine Bläuung eintritt, ist die Oxydation noch unvollendet und es muss von der Chlorkalklösung noch weiter zugesetzt werden.

Fig. 121.




Nachdem die vollständige Oxydation erreicht worden, wägt (oder liest) man ab, wieviel zur Erreichung dieses Zweckes von der Chlorkalklösung nöthig gewesen, und erfährt nun durch Division der in Decigrm. ausgedrückten Gewichtstheile (oder in K.-C. ausgedrückten Volume) dieser letztern durch 10 sogleich das Gewicht des verbrauchten Chlorkalks in Gramm, dessen Gehalt an wirksamem Chlor = 2 Decigrm. ist, insofern nämlich 15½ Gewichtsth. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul zur Verwandlung in Oxyd sehr nahe 2 Gewichtsth. Chlor bedürfen.

Aetiologie des Vorganges.

Das Acquivalent des Eisensalzes ($FeO\,SO^3 7HO$) ist nämlich 139 und erfordert zur vollständigen Oxydation ½ Acq. Sauerstoff = 4, welchem ½ Acq. Chlor = 17,75 gleichwerthig ist, folglich 139 : 17,75 = 15,5 : 2. — Bei Ausführung des Versuchs in der oben beschriebenen Weise wird der grössere Theil der Chlorkalklösung noch übrig sein, man kann daher den Versuch leicht nach einander zweimal wiederholen und so das erste Ergebniss controliren. — Anstatt der Eisenvitriollösung kann als chlorimetrisches Mittel auch eine mittelst Indigosolution schwach blau gefärbte Lösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure, oder die mit Salzsäure angesäuerte officinelle Lösung von arsenigsaurem Kali (*Kali arseniosum solutum Ph. Bor. Ed. VII.*) benutzt werden (vgl. S. 132, ferner Handb. etc. 1871, S. 117).

---

## 7. Chlorcalcium.

$CaCl = 55{,}5$ und $CaCl6HO = 109{,}5$ oder $CaCl^2 = 111$ und $CaCl^2 6H^2O = 219$.

(Salzsaurer Kalk. *Chloretum calcicum. Calcium chloratum. Calcaria muriatica.*)

Chlorcalcium.

§ 269. Der Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeistes mittelst Salmiaks und Aetzkalks besteht im Wesentlichen aus Chlorcalcium und Kalkhydrat. Um diesen Rückstand auf Chlorcalcium zu verwerthen, verdünnt man ihn in einem eisernen Kessel mit einer hinreichenden Menge Wasser, erhitzt bis zum Kochen

und colirt. Die Flüssigkeit wird hierauf in den gereinigten Kessel zurückgegeben, durch Einkochen stark concentrirt und erkalten gelassen. Nach 12—24 Stunden ist ein grosser Theil des Chlorcalciums in grossen wasserhellen rhomboëdrischen Krystallen (= CaCl6HO) auskrystallisirt. Dieselben werden in einen Verdrängungstrichter gebracht, nach dem Abflusse der Flüssigkeit mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült, hierauf von Neuem in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst. Die Lösung wird filtrirt und in einer umstrickten Porcellanschaale, bei grösseren Mengen in einem blanken eisernen Kessel bei Siedehitze verdunstet. Sobald die Siedetemperatur bis auf 130° C. gestiegen, wird das Gefäss vom Feuer hinweggenommen und der Inhalt bis zum Erkalten gerührt. Der Inhalt erstarrt nun währenddem zu einem weissen krystallinischen Pulver von gleichem Wassergehalte (6 Aeq. oder sehr nahe 49 %) wie die Krystalle. Wird aber die Erhitzung bis auf 200° gesteigert, so entweichen noch ⅔ von diesem Wasser; die rückständige Masse enthält davon nur noch 2 Aeq. oder 24½ % und bildet nach dem Erkalten eine poröse Masse, welche sehr begierig Wasser aufnimmt und daher zum Trocknen der Gase sehr geeignet ist. Bei noch stärkerer, bis nahe zum Glühen des Kesselbodens gesteigerter Erhitzung geht auch das letzte Wasser vollständig hinweg und es bleibt wasserleeres Chlorcalcium zurück, wie es zum Entwässern geistiger und ätherischer Flüssigkeiten, zur Absorption des Wassers bei organischen Elementaranalysen dient. In starker Rothglühhitze schmilzt das wasserleere Chlorcalcium und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden dichten Masse von krystallinischem Gefüge, deren Lösung in Wasser schwach alkalisch reagirt, weil bei der feurigen Schmelzung ein geringer Theil des Chlorcalciums durch Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit zersetzt und unter Entweichen von Chlorwasserstoff in Calciumoxyd übergeführt worden ist.

Die von den Krystallen abgeflossene Mutterlauge und Abwaschflüssigkeit, mancherlei aus dem Kalk abstammende fremde Stoffe enthaltend, kann als Chlorcalciumbad (vgl. S. 39), ebenso auch bei der Darstellung von Chlorbaryum (vgl. S. 556) benutzt werden. Durch Eintrocknen, Glühen, Schmelzen und Wiederauflösen können jedoch diese Einmengungen bis auf eine geringe Menge Chlorkalium, beseitigt und die filtrirte Lösung dann auch zur Bereitung von reinem kohlensaurem Kalk verwendet werden.

*Chlorcalcium als Wärme entwickelndes und als Kälte erzeugendes Mitttel,*

Das wasserleere Chlorcalcium wird vom Wasser unter Wärmeentwickelung, das krystallwasserhaltige unter Wärmeverschluckung (Kälteerzeugung) aufgelöst. Sehr bedeutend ist besonders die Kälteerzeugung, wenn pulverförmiges, 6 Aeq. Krystallwasser enthaltendes Chlorcalcium mit Schnee zusammengebracht wird, so dass mit 400 Grmm. dieses Chlorcalcium und 300 Grmm. ganz trocknen Schnees 700 Grmm. Quecksilber binnen 40—50 Minuten zum Erstarren gebracht werden können, wenn die Luft trocken und deren Temperatur 0° ist. Es ist ferner eine sehr hygroskopische Substanz, daher es auch, wie schon erwähnt, sehr häufig zum Austrocknen von Gas (Ammoniakgas ausgenommen, welches davon absorbirt wird), zur Herstellung einer vollkommen trockenen Atmosphäre innerhalb begränzter Räume und in Folge dessen zum Austrocknen von Substanzen innerhalb solcher Räume, um dieselben ohne Beeinträchtigung ihrer Güte in einen pulverisirbaren Zustand überzuführen (z. B. Bibergeil, Safran), benutzt wird. Auch zum Entwässern von Weingeist wird es häufig angewandt, da es daraus aufgenommenes Wasser erst bei einer den Siedpunkt des ersteren weit übersteigenden Temperatur abgiebt. Auch ist es selbst in Weingeist sehr löslich und geht sogar damit eine krystallisirbare Verbindung ein, worin auf 1 Aeq. Chlorcalcium 2 Aeq. Weingeist = 62 % enthalten sind, und welche bei einer Temperatur weit über 100° diesen Weingeist noch nicht abgiebt, wohl aber nach vorgängigem Zusatze von Wasser (vgl. S. 266). In Aether ist Chlorcalcium unlöslich. — Wird eine conc. Lösung von Chlorcalcium mit Kalkhydrat gekocht und die Abkochung siedendheiss filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Erkalten lange

*und als entwässerndes Mittel.*

feine nadelförmige Krystalle von krystallwasserhaltigem basischen Chlorcalcium = $CaCl3CaO + 15HO$ aus.

Erkennung und Prüfung

Man erkennt das Chlorcalcium als solches an der Leichtlöslichkeit in gleichviel Wasser und dem Verhalten dieser, wenn nöthig, filtrirten und nachträglich mit viel Wasser (500 Th. Wasser auf 1 Th. Salz) verdünnten Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure, Oxalsäure und Höllensteinlösung. Das erstere Reagens ist ohne Wirkung, die beiden letzteren bringen Niederschläge hervor, welche durch conc. Essig nicht gelöst werden. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in der doppelten Menge reinen Wassers zu einer klaren Flüssigkeit, welche durch Weingeist nicht getrübt wird, ebenso auch nicht durch Gypslösung und durch Schwefelwasserstoffwasser, sowohl vor als auch nach dem Zusatze von Aetzammoniak.

## 8. Schwefelcalcium.

(Kalkschwefelleber. *Calcium sulfuratum. Sulfuretum calcicum. Hepar Sulfuris calcareum.*)

Schwefelcalcium.

§ 270. Schwefelcalcium ($CaS$) wird rein erhalten, wenn über in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzten reinen Kalk Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Es entsteht Wasser und Schwefelcalcium, nämlich: $CaO + HS = HO + CaS$.

Ein für die praktische Anwendung hinreichend reines Präparat kann nach folgenden beiden Methoden gewonnen werden:

a) Fein gemahlener gebrannter Gyps wird mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ fein gepulverter Kohle oder noch besser Kienruss innig gemengt, das Gemenge in einen irdenen Tiegel gefüllt und letzterer in einem Töpferofen einer mehrstündigen Glühhitze ausgesetzt. Der schwefelsaure Kalk wird unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu Schwefelcalcium reducirt.

b) Man bereitet ein inniges Gemenge aus fein gepulvertem gebrannten Kalk (wie man ihn durch mässiges Glühen von zu Staub gelöschtem Kalk erhält) und halb soviel gepulvertem Schwefel, füllt dieses fest in einen Tiegel ein, bedeckt das Gemenge mit einer dünnen Lage von Kalkpulver, legt einen Deckel auf und erhitzt den Tiegel allmälig von unten nach oben bis zum Glühen. Hierbei wird das Calciumoxyd (Kalk) zu $\frac{3}{4}$ in Schwefelcalcium und zu $\frac{1}{4}$ in schwefelsauren Kalk verwandelt, nämlich:



$$4CaO + 4S = CaOSO^3 + 3CaS.$$

Man lässt erkalten, nimmt die obere Decke hinweg und verwahrt das Präparat in einem zu verschliessenden Glase.

Das auf trockenem Wege gewonnene Schwefelcalcium ist ein grauweisses (besonders nach dem Verfahren a. wegen kohligen Rückstandes) oder röthlich-weisses Pulver, welches vom Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird, und beim Kochen damit zum Theil in Kalkhydrat und Calciumsulfhydrat ($CaS,HS$) sich umsetzt. Die Auflösung ist farblos, wird aber allmälig durch Einwirkung der Luft gelblich, reagirt alkalisch, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, welcher sich auch beim Eintrocken und beim Zusatze einer Säure daraus entwickelt.

Man erkennt die Kalkschwefelleber am äusseren Ansehen und dem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Mit Wasser geschüttelt und filtrirt muss es

ein Filtrat liefern, welches nicht durch Gypslösung, wohl aber durch oxalsaures Ammon getrübt wird. Die gute Beschaffenheit bedingt eine möglichst vollständige und von reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas begleitete Auflösung in verdünnter Salzsäure.

---

Fünffach-Schwefelcalcium.

§ 271. Wenn bei der *sub* b) beschriebenen Operation die Menge des Schwefels vermehrt wird, so ist das Resultat darum kein anderes. Es entsteht immer nur Einfach-Schwefelcalcium, und der übrige Schwefel verdampft und verbrennt. Werden aber Schwefelcalcium, Schwefel und Wasser anhaltend gekocht, so wird noch eine grosse Menge Schwefel aufgenommen, und die rothgelbe Flüssigkeit enthält nun sehr lösliches Fünffach-Schwefelcalcium ($CaS^5$). Dieselbe Schwefelungsstufe bildet sich ebenfalls, wenn Kalkmilch mit Schwefel in Ueberschuss anhaltend gekocht wird unter zuweiligem Ersatze des verkochten Wassers, gleichzeitig ist dann aber in der Flüssigkeit unterschwefeligsaurer Kalk enthalten, nämlich:

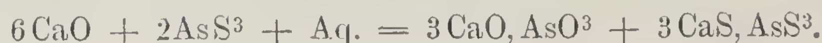


$$3\,CaO + 12\,S + Aq. = 2\,CaS^5 + CaO\,S^2O^2,$$

doch zerfällt das letztere Salz während des Kochens zum grössten Theile in unlöslichen schwefeligsauren Kalk und Schwefel (vgl. S. 109).

*Rhusma.*

Leitet man in mit Wasser zu einem dünnen Breie fein zerrührtes Einfach-Schwefelcalcium Schwefelwasserstoffgas ein, so lange es noch absorbirt wird, so geht das erstere zum grössten Theil in Calciumsulfhydrat (CaS,HS) über, welches, wie zuerst Böttger nachgewiesen, ein treffliches Enthaarungsmittel ist und das aus Aetzkalk, Operment und Wasser bereitete sogenannte *Rhusma Turcorum* vollständig ersetzt. Letzteres ist ein Gemenge aus unlöslichem arsenigsauren Kalk und löslichem sulfarsenigsauren Schwefelcalcium, nämlich:



$$6\,CaO + 2\,AsS^3 + Aq. = 3\,CaO, AsO^3 + 3\,CaS, AsS^3.$$

## 23. Magnesium.

Mg = 12 oder 24.

Magnesium.

§ 272. Das Magnesium oder Magnium ist die metallische Grundlage der Magnesia, deren Eigenthümlichkeit und Verschiedenheit von Kalk zuerst von Black (1755) unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Der Ursprung des Namens Magnesia, von welchem der Name des Metalls abgeleitet worden, ist unbekannt. Das letztere wurde zuerst von H. Davy 1808 auf elektrochemischem Wege aus dem Oxyde, später von Bussy aus der Chlorverbindung mittelst Kalium, und in neuester Zeit von Bunsen aus derselben feurigflüssigen Verbindung auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Gegenwärtig wird es in ziemlich grossem Maassstabe nach einem von Deville und Caron beschriebenen Verfahren durch Zusammenschmelzen von Natrium mit einem Gemenge aus Chlormagnesium, Chlornatrium und Fluorcalcium gewonnen. Es ist dehnbar, fast silberweiss, metallglänzend, erleidet in feuchter Luft eine oberflächliche Oxydation, nicht aber in trockener, besitzt ein spec. Gew. = 1,74—1,75, schmilzt bei ungefähr 500° C., verdampft in Weissglühhitze, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blendend weissem Lichte zu Magnesiumoxyd (Magnesia); es zersetzt Wasser erst in der Siedehitze, sich in Magnesiumoxydhydrat umwandelnd, welches vom Wasser nur sehr wenig gelöst wird.

Dessen Vorkommen.

Das Magnesiumoxyd selbst findet sich im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und zwar in Verbindung mit Säuren, so mit Kieselsäure im Speckstein oder Talk

(daher der Name Talkerde), im Asbest, Meerschaum, Chrysolith, Serpentin u. v. a., ferner gleichzeitig mit kieselsaurem Kalk in den als Augit und Hornblende bezeichneten Mineralien, mit Kohlensäure im Magnesit (neutrale kohlensaure Magnesia), Dolomit und Bitterspath (Verbindungen von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Kalk; überhaupt begleiten sich Magnesia und Kalk in der Natur fast immer, demnach die meisten Kalksteine und Mergelarten auch Magnesia enthalten; magnesiareiche Kalksteine liefern nach dem Brennen sogenannten magern Kalk). Mit Schwefelsäure und Salzsäure verbunden kommt Magnesiumoxyd in den sogenannten Bitterwässern vor, deren bittersalziger Geschmack eben dadurch bedingt wird (daher auch der Name Bittererde), ebenso in besonders reichlicher Menge in den Abraumsalzen des Stassfurter Salzlagers. Auch im organischen Reiche fehlt Magnesiumoxyd nicht; in den stärkemehlhaltigen Samen, besonders deren Hülsen, ist es als phosphorsaures Salz enthalten, daher auch dieses letztere nicht selten zur Entstehung von Concrementen im thierischen Körper Veranlassung giebt.

§ 273. Das Magnesiumoxyd, MgO, die einzige Sauerstoffverbindung des Magnesiums, bildet die Grundlage der Magnesiasalze, welche an Feuerbeständigkeit den Salzen der alkalischen Erden weit nachstehen, und wovon besonders diejenigen, welche Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure enthalten, in Wasser sehr reichlich löslich sind. Die Lösung ist neutral, wird durch ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden vollständig, durch kohlensaure Alkalien in der Kälte unvollständig gefällt, ebenso durch Aetzammoniak. Magnesiumsalze.

Der durch ätzende fixe Alkalien erzeugte Niederschlag ist Magnesiahydrat, der durch kohlensaure fixe Alkalien bei niederer Temperatur (nicht über + 12° C.) bewirkte Niederschlag ist neutrale kohlensaure Magnesia, wird allmälig dicht und krystallinisch und hat die Zusammensetzung: $MgOCO^2 3HO = 69$ oder, bei Zugrundlegung der neuern Atomwerthe, $CO^3Mg3H^2O = 138$; geschieht die Fällung in höherer Temperatur (75° und darüber), so wird Kohlensäure frei und der Niederschlag ist hydratische kohlensaure Magnesia, worin auf 5 Molecüle Magnesia, 4 Molecüle Kohlensäure mit wechselndem Wassergehalt (vgl. § 273); doch erfolgt vollständige Fällung erst bei Siedehitze, auch hält der Niederschlag einen Theil kohlensauren Alkalis hartnäckig zurück (vgl. a. a. O.). Der durch kohlensaures Alkali in der Kälte unmittelbar erzeugte Niederschlag wird beim Zusatze von Salmiaklösung wieder gelöst, daher auch keine Fällung eintritt, wenn vorher viel Salmiak (oder überhaupt ein Ammoniumsalz) zugesetzt worden. Auch die Gegenwart von Weinsäure kann zuweilen die Fällung ganz oder theilweise verhindern. Durch kohlensauren Baryt wird nur die schwefelsaure Magnesia bei längerem Kochen der wässerigen Mischung vollständig zersetzt, nicht aber das salpetersaure und das salzsaure Salz.

Beim Zusatze von flüchtigem Alkali (Salmiakgeist) zur neutralen Lösung eines Magnesiasalzes wird nur ein Theil der Magnesia als Hydrat gefällt. Wird zu der trüben Mischung nachträglich ein Ammoniumsalz, z. B. Salmiak, in hinreichender Menge zugefügt, so geht der Niederschlag ebenfalls wieder in Lösung über, und die Mischung riecht nun stark nach freiem Ammoniak (der Vorgang ist: $MgOHO + 2AmCl = MgCl, AmCl + AmOHO$). Enthält die Lösung des Magnesiasalzes erheblich viel freie Säure, so entsteht durch Salmiakgeist gar keine Fällung, denn es bildet sich dann gleich das lösliche und nicht zersetzbare Doppelsalz. Ebenso entsteht auch kein Niederschlag, wenn die Magnesiasalzlösung zwar keine freie Säure, aber viel Ammoniumsalz enthält.

Eine Auflösung von offic. kohlensaurem Ammon lässt in der Kälte die Lösung der in Wasser löslichen Magnesiasalze ungetrübt (Unterschied von den Salzen der alkalischen Erden, der Thonerde und der meisten Schwermetalloxyde); ebenso negativ verhalten sich Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (weiterer Unterschied von den Salzen der Schwermetalle); dagegen bringt Phosphorsäure und Erkennung der Magnesiumsalze.

ebenso phosphorsaures Alkali bei vorwaltendem ätzenden und kohlensauren Ammon einen Niederschlag hervor, dessen Entstehung weder durch Ammoniumsalze, noch durch Weinsäure verhindert wird. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige dreibasisch-phosphorsaure Ammon-Magnesia ($AmO2MgO, cPO^5 12HO$ oder, bei Zugrundlegung der neuern Atomwerthe für O = 16 und Mg = 24, $PO^4MgAm6H^2O$) und seine Entstehung für die Magnesia ganz besonders charakteristisch (Manganoxydulsalze verhalten sich ähnlich); er erfordert von kaltem Wasser 15293 Th. zur Lösung, freies Ammoniak vermindert diese geringe Löslichkeit noch mehr, Salmiak dagegen erhöht dieselbe etwas. Bis 100° C. erhitzt, verliert die Verbindung 10 Aeq. Wasser; durch Glühen wird sie unter Entweichung allen Wassers und von Ammoniak vollständig in zweibasisch-phosphorsaure oder pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO, bPO^5$ = 111 oder $P^2O^7Mg^2$ = 222) übergeführt, deren Gewichtsmenge durch 2,775 getheilt als Quotienten die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge Magnesia giebt, denn $\frac{111}{40} = 2{,}775$, folglich $\frac{111}{2{,}775} = 40$.

Die in Wasser unlöslichen Magnesiasalze werden, mit Ausnahme gewisser kieselsaurer Verbindungen, durch Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure zersetzt und gelöst. Durch anhaltendes Kochen mit einer Auflösung von reinem oder kohlensaurem Natron oder Kali werden sie ebenfalls zersetzt, die Säure geht an das Alkali und die Magnesia wird abgeschieden, und kann nun nach vorgängigem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in der vorbeschriebenen Weise erkannt werden. — Magnesiaverbindungen, welche auf nassem Wege nicht durch Säuren aufgeschlossen werden können, werden auf trocknem Wege zunächst durch Schmelzen entweder mit zweifach-schwefelsaurem Kali (z. B. Spinell, natürliche thonsaure Magnesia) oder mit kohlensaurem Kali-Natron (z. B. Speckstein und ähnliche Mineralien) aufgeschlossen. — Befeuchtet man reine Magnesia oder ein farbloses anorganisch-saures Magnesiasalz mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und erhitzt dann die Probe durch die Löthrohrflamme stark, so bekommt sie eine blassröthliche Farbe. Diese Reaction ist für die Magnesia ebenfalls charakteristisch, wird aber leicht durch die Gegenwart anderer Basen unwahrnehmbar gemacht. Im Uebrigen ertheilen die Magnesiumsalze der Weingeist- oder Löthrohrflamme keine Färbung; das Spectrum des Magnesiumlichtes ist aber reich an violetten und ultravioletten Strahlen (Roscoë).

Magnesiapräparate von pharmaceutischem Interesse sind folgende:

## 1. Gebrannte Magnesia.

$MgO$ = 20 oder = 40.

(Magnesiumoxyd. *Magnesia usta. Oxydum magnesicum.*)

Gebrannte Magnesia.

§ 274. Ein mehr hoher als weiter unglasirter Topf wird mit gesiebter kohlensaurer Magnesia, sogenannter weisser Magnesia, fest angefüllt, mit einem passenden Deckel bedeckt, darauf in einem Windofen auf ein mehrere Zoll hohes, als Untersatz dienendes Ziegelstück gestellt, mit glühenden und todten Kohlen umgeben, allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis eine aus der Mitte genommene Probe, nachdem sie in einem Kelchglase mit Wasser angerührt worden, beim Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure oder beim Eintragen darin kein Aufbrausen mehr wahrnehmen lässt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man den Tiegel oder Topf aus dem Feuer heraus, setzt ihn zum Erkalten auf einen vorbereiteten heissen Ziegelstein, und ersetzt ihn in dem Windofen durch einen zweiten, bereits beschickten und erwärmten, und fährt so fort, bis die gewünschte Menge des Präparates angefertigt ist. Letzteres wird nach dem Erkalten in mit Korkstöpseln verschliessbare Gläser gefüllt und aufbewahrt. Es wird zwischen 40 und 43 % von der angewandten weissen Magnesia betragen; das Fortgegangene ist Kohlensäure und Wasser.

Die gebrannte Magnesia ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres (besonders wenn die Erhitzung nicht übermässig hoch gesteigert und lang unterhalten worden ist), geruch- und geschmackloses Pulver, nicht schmelzbar, aus 60,29 Magnesia und 39,71 Sauerstoff bestehend, ist in Wasser, besonders heissem, sehr wenig (1 : 55368) löslich, erwärmt sich auch wenig damit, verwandelt sich aber darin allmälig in Hydrat, wodurch rothes Lackmuspapier gebläut wird, absorbirt, in undichten Gefässen aufbewahrt, allmälig Wasser und Kohlensäure. Säuren werden davon vollkommen neutralisirt, und es ist daher die gebrannte Magnesia das zweckmässigste Gegenmittel gegen saure Gifte, und in dieser Beziehung um so wirksamer, je lockerer sie ist; ganz besonders wirksam ist aber eine schon seit längerer Zeit bereitete, daher vorräthig vorhandene Magnesiamilch, *Lac Magnesiae**) (1 Th. gebrannte Magnesia mit 15—20 Th. Wasser zerrührt). — Salze, welche Ammon, ein organisches Alkali oder ein Schwermetall als Grundlage enthalten, werden auf nassem Wege davon zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht kein Schwefelmagnesium, wohl aber beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über glühende Magnesia unter Auftreten von Kohlensäure. Die bei sehr heftigem und anhaltendem Feuer gebrannte Magnesia ist weit dichter und wird von Säuren nur langsam aufgenommen. Noch mehr ist diess der Fall mit der durch Glühen des krystallinisch-kohlensauren (vgl. S. 583) und des salpetersauren Salzes gewonnenen Magnesia. Zuweilen erscheint die gebrannte Magnesia in Masse gesehen röthlich gefärbt, diess wird durch einen geringen Gehalt der weissen Magnesia an kohlensaurem Manganoxydul, welches während des Glühens in rothes Manganoxyd übergegangen ist, veranlasst. Letzteres bleibt bei der Digestion mit conc. Essig zurück. Eigenschaften.

Man erkennt die offic. gebrannte Magnesia als solche an der grossen Lockerheit, an der ohne Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, und endlich an der fleischrothen Farbe, welche sie erhält, wenn sie nach vorgängiger Befeuchtung mit salpetersaurer Kobaltlösung eine Weile in der Löthrohrflamme erhitzt wird. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund durch die der obigen Beschreibung entsprechenden Eigenschaften, durch die ohne alles Aufbrausen erfolgende Auflösung einer Probe des zuvor mit Wasser angerührten Präparates in verdünnter Schwefelsäure, und das Ausbleiben jedweder Trübung beim Neutralisiren der schwefelsauren Lösung mit aufgelöstem kohlensauren Ammon und nachherigem Zusatze von Schwefelammonium. Entsteht irgend eine Trübung, welche durch zugesetzte Salmiaklösung nicht verschwindet, so ist das Präparat mit fremden Substanzen verunreinigt. Erkennung und Prüfung.

*) Die östreichische Pharmakopöe hat eine solche Mischung (7 Th. gebrannte Magnesia auf 50 Th. Wasser) aufgenommen und bezeichnet dieselbe mit dem unpassenden und schwerfälligen Namen *Magnesium hydro-oxydatum*. Die Wassermenge ist übrigens zu gering, denn die Mischung lässt sich nach einiger Zeit nicht mehr gut ausgiessen.

## 2. Kohlensaure Magnesia.

(Weisse Magnesia. Wasserhaltige basisch-kohlensaure Magnesia. *Magnesia alba. Magnesia carbonica s. hydrico-carbonica.*)

§ 275. Die sogenannte **weisse Magnesia** wird in chemischen Fabriken gewonnen durch Fällung einer siedendheissen Lösung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Kali oder Natron, wobei das Al- Officinelle kohlensaure Magnesia.

kali der Schwefelsäure sich bemächtigt, und die Kohlensäure an die Magnesia übergeht, zum Theil aber auch gasförmig entweicht (vgl. S. 579). Bei Anwendung von kohlensaurem Kali als Fällungsmittel muss die Bittersalzlösung wegen der geringen Löslichkeit des entstehenden schwefelsauren Kalis ziemlich verdünnt angewandt werden, ein Ueberschuss ist aber ohne Nachtheil. Wird kohlensaures Natron angewandt, so muss das Bittersalz vorwaltend bleiben; am besten nimmt man gleiche Theile von beiden Salzen im krystallisirten Zustande, weil sonst der Niederschlag kohlensaures Natron enthält, welches sich durch Aussüssen nicht entfernen lässt. Der gebildete Magnesianiederschlag ist übrigens in seiner Zusammensetzung nicht constant; es besteht derselbe jedenfalls aus wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat (daher der Name *Magnesia hydricocarbonica*), aber der absolute Wassergehalt ist verschieden je nach der Temperatur, bei welcher der Niederschlag getrocknet worden.

Verschiedene Zusammensetzung der offic. kohlensauren Magnesia.

Beim Zusammenbringen von zwei Auflösungen von gleichen Aequivalenten kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia in der Siedehitze zeigte der Niederschlag nach den Versuchen von H. Rose nachstehende Zusammensetzung:

1. Lufttrocken.

| | in 100 |
|---|---|
| Magnesia | 40,26 |
| Kohlensäure | 34,82 |
| Wasser | 24,92 |

2. Bei 60⁰ getrocknet.

| | |
|---|---|
| Magnesia | 41,75 |
| Kohlensäure | 36,10 |
| Wasser | 22,15 |

3. Bei 100⁰ getrocknet.

| | |
|---|---|
| Magnesia | 43,35 |
| Kohlensäure | 37,49 |
| Wasser | 19,16 |

Eigenschaften.

Die officinelle kohlensaure Magnesia ist ein vollkommen weisses lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver oder leicht zerreibliche parallelepipedische Stücke, in Wasser, besonders heissem, sehr wenig löslich, viel mehr in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält (*Aqua Magnesiae carbonicae*), in verdünnter Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen leicht löslich, mit Citronsäure nur bei etwas vorwaltender Säure eine klare Flüssigkeit liefernd, verliert schon bei gelindem Glühen Wasser und Kohlensäure. Die natürliche neutrale kohlensaure Magnesia (Magnesit) erfordert zur Entkohlensäuerung eine weit höhere Temperatur, wird auch von Säuren schwieriger zersetzt.

Mit dem Namen *Magnesia Salis amari, M. Nitri, M. Muriae* bezeichnete man ehemals Präparate, welche durch Fällung der Bittersalz-, Salpeter- und Kochsalzmutterlaugen gewonnen worden und stets, besonders die letzteren, mit Kalk und Natron verunreinigt waren.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die weisse Magnesia als solche in derselben Weise wie die gebrannte, nur dass, wie schon erwähnt, die Lösung in Säuren unter starkem Brausen vor sich geht. — Die Reinheit ermittelt man folgendermaassen:

Man zerrührt in einem Becherglase 3—4 Grm. davon mit 60—80 Grm. heissem Wasser und filtrirt ab — das Filtrat darf beim Verdunsten nur einen sehr geringen

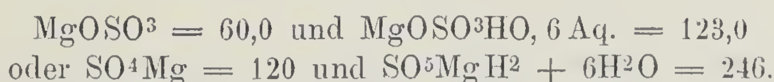
Rückstand hinterlassen, welcher, mit etwas reinem Wasser, dem 1—2 Tropfen offic. Salpetersäure zugesetzt worden, aufgenommen, eine Flüssigkeit liefert, welche durch Lösungen von salpetersaurem Baryt und von Höllenstein entweder gar nicht, oder doch erst nach einer Weile unbedeutend getrübt wird. — Der Rückstand im Filter wird nach Durchstechung des letztern in das Becherglas zurückgespült und dazu 18—24 Grm. conc. Essigs zugefügt und die Mischung gelinde erwärmt — die Lösung muss bis auf einige wenige Staubtheile vollständig vor sich gehen. Man filtrirt die Flüssigkeit und versetzt den grössern Theil davon mit der mehrfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Trübung eintreten. — Man fügt zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak bis zum Vorwalten — die Klarheit darf auch hier nicht beeinträchtigt werden. — Man verdünnt den übrigen Theil der sauren essigsauren Lösung mit der 10fachen Menge destillirten Wassers und fügt aufgelöstes oxalsaures Ammoniak hinzu — es darf keine Trübung stattfinden, welche gegenfalls auf Kalkgehalt hinweisen würde (vgl. nach dieser Richtung hin die Mittheilungen von E. Biltz a. a. O. S. 202 u. ff.).

---

Eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser (*Aqua Magnesiae carbonicae*) wird zuweilen als Arzneimittel benutzt und zu diesem Zwecke am besten mit Anwendung der S. 490 beschriebenen Vorrichtung bereitet. In der Flasche *C* wird eine aus 1 Th. weisser Magnesia und 50 Th. destillirtem Wasser bereitete Magnesiamilch vorgeschlagen. Nachdem das Kohlensäuregas längere Zeit hindurchgeströmt, wird die Flüssigkeit filtrirt. Sie enthält gegen ½—¾ % reine Magnesia in Auflösung (vgl. Handb. etc. S. 230). *Aqua Magnesiae carbonicae.*

Die Lösung der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser verliert an der Luft Kohlensäure und die oben erwähnte Verbindung $MgO\,CO^2 3HO$ scheidet sich in Form warzenförmig gruppirter zarter Nadeln aus, verliert aber schon bei 75° C. Kohlensäure und geh in $5MgO\,4CO^2 5HO$ über.

## 3. Schwefelsaure Magnesia.



$MgOSO^3 = 60{,}0$ und $MgOSO^3HO, 6\,Aq. = 123{,}0$
oder $SO^4Mg = 120$ und $SO^5MgH^2 + 6H^2O = 246$.

(Bittersalz. Englisches Salz. *Magnesia sulfurica. Sulfas magnesicus. Sal amarum s. anglicum.*)

§ 276. Die schwefelsaure Magnesia findet sich in vielen Mineralwässern, den sogenannten Bitterwässern vor, z. B. in den von Sedlitz, Saidschütz, Püllna in Böhmen, Epsom in England u. v. a., und man stellte sie in früherer Zeit vorzüglich durch Verdampfung dieser Wässer dar, daher auch die Namen Sedlitzer Salz, Englisch-Salz u. s. w. Gegenwärtig gewinnt man das meiste Bittersalz durch Zerlegung der natürlich vorkommenden und an manchen Orten, z. B. bei Frankenstein in Schlesien, sehr massig vorhandenen dichten kohlensauren Magnesia (Magnesit der Mineralogen) mittelst verdünnter Schwefelsäure, welche Zerlegung in den Fabriken künstlicher Mineralwässer hauptsächlich um der Kohlensäure willen ausgeführt wird, so dass das Bittersalz als Nebenproduct abfällt. Das von den Fabriken als *Magnesia sulfurica pura* bezeichnete Präparat ist sehr rein, auch schöner und wohlfeiler, als es durch Reinigung der sogenannten *Magnesia sulfurica cruda* in pharmaceutischen Laboratorien im kleinen Maassstabe gewonnen werden kann. Bittersalz.

Eigenschaften. Das Bittersalz krystallisirt bei ruhigem und langsamem Erkalten einer heiss bereiteten Lösung in grossen vierseitigen rechtwinkeligen Säulen (zweigliedrig), bei gestörter Krystallisation dagegen in kleinen spiessigen Nadeln. In letzter Form kommt es gewöhnlich in dem Handel vor. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, bleiben an der Luft trocken, verwittern in warmer trockner Luft nur langsam, sind in starkem Weingeist unlöslich, in wässerigem Weingeist etwas löslich, dagegen reichlich löslich in Wasser. Eine bei $15^0$ C. gesättigte Auflösung enthält $51\,{}^1/_4\,{}^0/_0$ krystallisirtes oder $25\,{}^0/_0$ wasserfreies Salz und besitzt ein spec. Gew. = 1,285; eine Lösung des krystallisirten Salzes in der doppelten Menge Wassers hat bei + $15^0$ C. ein spec. Gew. = 1,18; eine Lösung von 1 Th. wasserfreien Salzes in 9 Th. Wasser zeigt bei $15^0$ C. ein spec. Gew. = 1,1058, ein geringeres deutet auf Verfälschung mit Glaubersalz (Anthon) vgl. u. Die Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, schmeckt unangenehm bitter und kühlend salzig. Das Bittersalz enthält in 100 Th. 16,26 Magnesia, 32,52 Schwefelsäure und 51,22 Wasser. Von diesem Wasser sind ${}^6/_7$ Krystallwasser und entweichen beim Erwärmen bis höchstens $120^0$ C.; ${}^1/_7$ ist salinisches Wasser, zu dessen Austreibung eine Erwärmung bis mindestens $220^0$ erforderlich ist, es kann aber durch eine aequivalente Menge gewisser Salze vertreten werden (daher der Name salinisches Wasser), wodurch eine Art von Doppelsalzen entstehen, deren nähere Bestandtheile, obwohl in vielen Fällen von sehr abweichender Löslichkeit, durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können, so z. B. das schwefelsaure Bittererde-Kali ($MgOSO^3, KOSO^3 6HO$ oder $(SO^4)^2MgK^2 + 6H^2O$), welches kaum weniger löslich ist als Bittersalz, und entsteht, wenn Bittersalz und schwefelsaures Kali zusammen aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet wird. Daher auch die diese Zusammensetzungsweise des Bittersalzes ausdrückende rationelle Formel: $MgOSO^3,HO,6HO$, unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente.

Lässt man eine gesättigte Bittersalzlösung an einem warmen Orte (+ $30^0$ C.) krystallisiren, so haben die Krystalle eine andere Form und enthalten nur 6 Aeq. Wasser. Setzt man die gesättigte Lösung der Frosttemperatur aus, so erhält man im Kleinen emailartige, im Grossen durchsichtige Krystalle mit 12 Aeq. Wasser, welche aber schon etwas über $0^0$ einen Theil Wasser abgeben. Der im Stassfurter Salzlager vorkommende Kieserit ist $MgOSO^3HO$.

Das durch Erhitzen über $220^0$ C. vollkommen entwässerte Bittersalz erleidet bei mässiger Glühhitze keine, bei sehr heftiger nur eine theilweise Zersetzung, so dass der Rückstand mit Wasser keine klare Lösung mehr giebt; noch bedeutender ist die Zersetzung, wenn das wasserleere Salz vorher mit Kohle gemengt war, die Schwefelsäure entweicht als schwefelige Säure und es entsteht kein Schwefelmagnesium. Beim Glühen mit Salmiak findet keine Zersetzung statt, wohl aber wenn es im wasserhaltigen Zustande mit Kochsalz geglüht wird; es entweicht Salzsäure, und es bleibt ein Gemenge aus schwefelsaurem Natron und Magnesia zurück.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt das Bittersalz als solches am äusseren Ansehen und der Leichtlöslichkeit im Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier nicht röthet und durch eine Auflösung von offic. kohlensaurem Ammon weder vor noch nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird, wohl aber bei nachherigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder aufgelöstem phosphorsaurem Natron. Ein

Tropfen von der Lösung mit viel Wasser verdünnt ertheilt diesem die Eigenschaft, durch die Auflösung eines Baryumsalzes eine starke Trübung zu erleiden, welche durch Salzsäure nicht verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich theils aus diesem Verhalten, theils daraus, dass, wenn etwa 1 Grm. von dem Salze mit der dreifachen Menge reinen kohlensauren Baryts und 100 K.-C. Wasser bis auf die Hälfte eingekocht werden, während des Kochens kein ammoniakalischer Geruch sich wahrnehmen lässt, und das Filtrat Curcumapapier nicht bräunt. Gegenfalls enthält das Salz schwefelsaures Alkali, dessen Art sich bei Prüfung des beim Verdunsten des alkalischen Filtrats verbliebenen Rückstandes auf dem Oehre des Platindrahts in der Löthrohrflamme ergiebt. (Vgl. E. Biltz a. a. O. S. 206 u. ff.)

---

§ 277. Man hat in neuerer Zeit auch weinsaure Magnesia (*Magnesia tartarica*), citronsaure Magnesia (*Magnesia citrica*) und milchsaure Magnesia (*Magnesia lactica*) als Arzneimittel angewandt.

Die weinsaure Magnesia (= $2MgO,\bar{T} + 8HO$ oder $C^4H^4O^6Mg + 4H^2O$ = 244) wird gewonnen, indem man 4 Gewichtsth. gebrannter Magnesia in einer Porcellanmensur mit Wasser zu einer dünnen Milch anrührt und diese nach 24 Stunden in eine Lösung von 15 Gewichtsth. Weinsäure in der vierfachen Menge Wasser einträgt. Die neutrale Mischung wird hierauf in einer flachen Porcellanschaale bei mässiger Wärme unter Umrühren eingetrocknet und der trockene Rückstand zu Pulver zerrieben. — Es ist ein weisses Pulver, in Wasser wenig, in concentrirtem Essig reichlich löslich. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Oxalsäurelösung nicht gefällt, bringt in essigsaurer Kaliflüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) hervor. Wird etwas von dem weissen Pulver auf einem Platinblech oder in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt, so schwärzt es sich, verglimmt dann unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher, mit Wasser in Berührung, diesem keine alkalische Reaction ertheilt, und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen eine Flüssigkeit giebt, die bei der Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak keine Trübung erleidet, und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von oxalsaurem Ammon, wohl aber durch phosphorsaures Ammon. Weinsaure Magnesia.

Die citronsaure Magnesia bei 100° C. getrocknet: $3MgO,\bar{Ci} + 8HO$ = 297 oder $[C^6H^5O^7]^2Mg^3 + 8H^2O$ = 594) wird in gleicher Weise bereitet mit Anwendung von 14 Gewichtsth. krystallisirter Citronsäure auf 4 Gewichtsth. gebrannter Magnesia. Die filtrirte Flüssigkeit bleibt klar. Das trockene Salz dagegen wird vom Wasser nur sehr langsam wieder vollständig gelöst. Es verhält sich im Uebrigen dem vorhergehenden Salze sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich davon dadurch, dass die Lösung in verdünnter Essigsäure in essigsaurer Kaliflüssigkeit keinen Niederschlag hervorbringt. — Wird citronsaure Magnesia in Auflösung verordnet, so ist es, wegen des bemerkten Uebelstandes, zweckmässig, dieselbe *ex tempore* zu bereiten, durch Auflösen von ⅔ soviel krystallisirter Citronsäure, als von dem trockenen Salze verordnet ist, in Wasser, Neutralisiren durch gebrannte oder auch officinelle kohlensare Magnesia und Filtriren (Wittstein). — Eine löslichere Verbindung ist die Magnesia citrica solubilis von *Meunier*, deren Zusammensetzung nach Hager den Verhältnissen $2MgO,HO,\bar{Ci} + 7HO$ = 277 oder $[C^6H^5O^7]^2Mg^2H^2 + 7H^2O$ = 554 entspricht. Dieses Präparat wird erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronsäure in 10 Th. Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Th. gebrannter Magnesia und Wasser zufügt, die Masse unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, dann erkalten lässt. Es bildet krystallinische durchscheinende Stücke, giebt mit Wasser eine sauer reagirende Lösung, welche durch essigsaure Kaliflüssigkeit nicht gefällt wird. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe (Magnesium citricum Ph. Austr.) ist ein Gemisch aus dem neutralen und dem sauren Salze. Citronsaure Magnesia.

Wird von dem einen und dem andern dieser Präparate etwas mit dem halben Gewichte reinen Aetzkalks und Wasser abgerieben, die Mischung nach einiger

Zeit filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt, so trübt es sich weiss durch Ausscheidung von citronsaurem Kalk, hellt sich aber beim Erkalten wieder auf.

Milchsaure Magnesia. Die milchsaure Magnesia bereitet man folgendermaassen: man verdünnt 5 Th. syrupige Milchsäure mit der fünffachen Menge Wasser, erwärmt bis zum Sieden, trägt in die heisse Flüssigkeit allmälig 1 Th. mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia ein, unterhält das Erwärmen noch eine kurze Weile und filtrirt dann noch siedendheiss ab, wobei man zuletzt das Filter noch mit etwas heissem Wasser nachspült. Das Filtrat wird in einer flachen Porcellanschaale bis zur Trockene abgedunstet und das zurückbleibende atlasglänzende krystallinische Salz ($MgO\bar{L}$ = 101 oder $[C^3H^5O^3]^2Mg$ = 202) als solches aufbewahrt oder zu Pulver zerrieben. Es ist in kaltem Wasser wenig (1 : 30), in heissem reichlicher löslich. Die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten wasserhaltige Krystalle ($MgO\bar{L}3HO$ = 128 oder $[C^3H^5O^3]^2Mg + 3H^2O$ = 256) ab.

Von einem nicht selbst bereiteten, sondern käuflich acquirirten Präparate muss zunächst die Identität, somit die Anwesenheit von Magnesia ($\alpha$), darauf von Milchsäure ($\beta$), und schliesslich die Abwesenheit fremder Substanzen nachgewiesen werden ($\gamma$).

$\alpha$. Man übergiesst in einem Reagircylinder 1—2 Decigrm. von dem fraglichen Präparate mit 3—6 K.-C. reinem Wasser, giebt einige Tropfen verdünnter Essigsäure hinzu, schüttelt bis zur Auflösung und tröpfelt dann etwas Oxalsäurelösung ein — es darf weder unmittelbar (Abwesenheit von Kalk), noch bei nachträglichem Zusatze von einer Lösung von kohlensaurem Ammon in Ueberschüss eine Fällung eintreten, wohl aber wenn zu der klar gebliebenen Mischung von einer Lösung von phosphorsaurem Natron gegeben wird.

$\beta$. 2½ Grm. von dem vollkommen trockenen Präparate werden mit etwas Wasser abgerieben, darauf 1½ Grm. krystallisirte Oxalsäure hinzugegeben. Die Mischung wird eine Zeit lang macerirt, darauf mit stärkstem Weingeiste verdünnt, auf ein Filter gegeben und das Filtrat in einem Becherglase verdunsten gelassen. Es bleibt ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher stark sauer schmeckt, gleichzeitig aber auch etwas bitter, in Folge eines Rückhalts an Magnesia, und mit Aether mischbar ist.

$\gamma$. Die kalte Lösung darf durch Bleizuckerlösung nicht gefällt (Abwesenheit von Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Kleesäure und Schwefelsäure), durch schwefelsaure Eisenoxydlösung nicht geröthet (Abwesenheit von Essig- und Ameisensäure), durch Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch bei nachträglichem Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist getrübt werden (Abwesenheit von metallischen Verunreinigungen).

## 24. Alumium.

Al = 13,7 oder 27,4.

Vorkommen des Alumiums. § 278. Das Alumium (Aluminium, Argillium), ist im Mineralreiche in grosser Menge vorhanden, aber niemals frei, sondern mehrentheils in Verbindung mit Sauerstoff, als Alumiumoxyd, gewöhnlich Thon- oder Alaunerde genannt. Die Alaunerde kommt, obwohl nicht häufig, ausser Verbindung mit anderen Körpern vor und zwar krystallisirt. Sie wird dann Corund genannt, ist nach dem Diamant und dem diamantischen Bor der härteste Körper, fast viermal schwerer als Wasser, wird auch auf nassem Wege weder durch Säuren noch durch Alkalien angegriffen und gehört, bei vollkommener Durchsichtigkeit, zu den geschätztesten Edelsteinen. Je nach der, durch geringe Mengen färbender Metalloxyde bedingten Färbung

unterscheidet man blauen Corund oder Sapphir, rothen Corund oder Rubin, gelben Corund oder orientalischen Topas. Der sogenannte Smirgel (*Lapis Smiridis*), dessen man sich zum Schleifen und Poliren der Edelsteine und anderer Körper bedient, ist unreiner und mehrentheils mit Quarz gemengter Corund. Der Diaspor ist krystallisirtes Thonerdehydrat ($Al^2O^3HO$) von ziemlich seltenem Vorkommen; der Bauxit dagegen ist amorphes Thonerdehydrat mit Eisenoxyd gemengt, kommt ziemlich massig vor und wird technisch ausgebeutet. Beide sind ebenfalls in Salzsäure unlöslich. Krystallisirte Thonerde oder Corund.

Viel häufiger wird die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure angetroffen. Der Feldspath, eins der verbreitesten Mineralien, ist ein Doppelsalz, aus kieselsaurem Alkali und kieselsaurer Thonerde bestehend, aus dessen unter dem Einfluss hoch erhitzten und kohlensäurehaltigen Wassers stattgefundener Zersetzung, der Thon, von welchem der Name Thonerde hergenommen ist, hervorgegangen. Dieser Thon, wovon mehrere Arten in der Heilkunde ehemals Anwendung fanden, so z. B. der weisse und rothe Bolus, dessen Farbe durch Eisenoxyd bedingt wird, ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde mit einem Rückhalt an kieselsaurem Alkali, unzersetztem Feldspath und hydratischer Kieselsäure. Mittelst concentrirter Schwefelsäure kann der Thon aufgeschlossen und in schwefelsaure Thonerde übergeführt werden. Eine Verbindung aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali kommt natürlich vor, wird auch behufs der Anwendung in Künsten und Gewerben in grosser Menge künstlich dargestellt und Alaun (*Alumen*) genannt, von welchem Namen die Bezeichnungen Alaunerde und Alumium hergenommen sind. Aus dem Alaun kann die Thon- oder Alaunerde auf künstlichem Wege in reinem, aber stets nur amorphem Zustande gewonnen werden, doch hat man krystallisirte Thonerde auch künstlich erzeugt durch wechselseitige Zersetzung von dampfförmigem Fluoralumium und Borsäure, ebenso auch durch Schmelzen von amorpher Thonerde, im Knallgasgebläse (vgl. S. 75). — Im Kryolith, einem in Grönland massig vorkommenden Mineral, welches auch in neuerer Zeit gemahlen unter dem Namen Mineralsoda in den Handel gebracht worden ist, ist das Alumium als Fluoralumium und dieses in weiterer Verbindung mit Fluornatrium als Fluoralumium-Fluornatrium ($3NaFl + Al^2Fl^3$) enthalten. Das Fluoralumium macht ausserdem auch einen Bestandtheil des sogenannten edelen oder ächten Topases aus, welcher aus Fluoralumium und kieselsaurem Alumiumoxyd besteht. — Der Spinell ($MgOAl^2O^3$), der Gahnit ($ZnOAl^2O^3$) und der Pleonast ($\left.\begin{matrix}FeO\\MgO\end{matrix}\right\}Al^2O^3$) sind natürliche Alumiumoxydverbindungen, in denen das Alumiumoxyd als Säure auftritt.

Schwefelsaure Thonerde.

Fluor-Alumium.

(Bei den im Vorstehenden gegebenen Constitutionsformeln der citirten Minerale sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten.)

Nachdem frühere Versuche, das Alumiumoxyd mittelst Kaliums in hoher Temperatur zu desoxydiren und so die metallische Grundlage der Thonerde zu gewinnen, ohne Erfolg geblieben waren, gelang es Wöhler, das Alumium aus dem Chloralumium, welches man durch Hinüberleiten von trockenem Chlorgas über ein erhitztes Gemenge aus Kohle und Thonerde bereitet, mittelst Kaliums in isolirter Form zu gewinnen, anfangs (1827) nur in Gestalt eines grauen metallischen Pulvers, später (1845) als

Alumiummetall.

Alumium-metall.

zusammengeschmolzene Kugeln von der Grösse eines starken Nadelkopfes. In neuerer Zeit ist es Sainte-Claire Deville gelungen, indem er im Wesentlichen das Verfahren von Wöhler befolgte, jedoch in grossem Maassstabe operirte und Natrium anstatt Kalium anwendete, das Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Massen von mehreren Pfunden an Gewicht darzustellen. Bunsen hat das Chloralumium auf elektrolytischem Wege zersetzt, H. Rose endlich aus dem Kryolith ebenfalls mittelst Natriums auf pyrochemischem Wege Alumium in grösseren zusammengeschmolzenen Kugeln abgeschieden. Gegenwärtig wendet man bei der fabrikmässigen Darstellung des Alumiums fast ausschliesslich das Natrium-Alumiumchlorid = $NaCl, Al^2Cl^3$ an, welches zu diesem Zwecke im Grossen bereitet und dann in einem Flammenofen mit Natrium und einem Zusatze von Flussspath als Flussmittel erhitzt und so das Alumium ausgeschmolzen erhalten wird, nämlich:



$$NaCl, Al^2Cl^3 + 3Na = 4NaCl + Al^2.$$

Das Alumiummetall ist weiss, mit einem schwachen bläulichen Schimmer, schmilzt bei etwa 700° C., ist frischgegossen weich wie Silber und von einem specifischen Gewicht = 2,56, gehämmert oder gewalzt hart wie Eisen und von einem spec. Gewicht = 2,67. Es leitet die Electricität 8mal besser als Eisen, ist schwach magnetisch, wird durch die Luft selbst in der Glühhitze nicht oxydirt, zersetzt, wenn compact und rein, das Wasser erst in starker Glühhitze und da auch nur langsam, wird durch verdünnte und concentrirte Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Siedehitze nur langsam, durch Salzsäure dagegen unter Wasserstoffentwickelung rasch aufgelöst; ähnlich wirkt verdünnte Schwefelsäure, doch viel langsamer; conc. Schwefelsäure scheint in der Kälte nicht einzuwirken, beim Erhitzen wird aber das Metall unter Entwickelung von schwefeliger Säure allmälig aufgenommen. Durch die geschmolzenen Hydrate der Alkalien wird es nicht angegriffen, von ätzender Kalilauge aber unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Etwa vorhandenes Eisen bleibt hierbei als schwarzes Pulver zurück. Es verbindet sich weder mit Quecksilber noch mit Blei, liefert aber mit Kupfer leichte, sehr harte, weisse Legirungen, ebenso mit Zinn und Eisen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es unter starkem Leuchten zu Alumiumoxyd oder Thonerde, welche, also gewonnen, von conc. Salz- und Schwefelsäure nur bei anhaltender Digestion aufgenommen wird, viel leichter und schneller dagegen nach vorgängigem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali oder mit ätzenden Alkalien.

Alumium-oxydsalze.

§. 279. Das Alumiumoxyd (Thonerde), die zur Zeit bekannte einzige Oxydationsstufe des Alumiums, verhält sich den Säuren gegenüber wie eine Base, gegen starke Basen wie eine Säure, in beiden Fällen aber, wie alle amphoterischen Oxyde, nur schwach. Die Salze, welche es als Base enthalten, also die Alumiumsauerstoffsalze, sind bei farbloser Säure ungefärbt, werden durch Glühhitze zersetzt, wenn die Säure nicht zu den feuerbeständigen gehört, die zurückbleibende Thonerde ist dann in Säuren schwierig oder auch gar nicht löslich. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, geben sie einen blauen Rückstand (Magnesiasalze geben unter gleichen Verhältnissen einen röthlichen, Zinksalze einen grünen). Diese Erkennungsweise der Thonerde ist aber nur bei nicht leicht schmelzbaren thonerdehaltigen Substanzen anwendbar, indem bei schmelzbaren Verbindungen nach dem Zusatze von Kobaltoxyd immer blaue Gläser, auch bei gänzlicher Abwesenheit von Thonerde, entstehen. Die Thonerdesalze sind ferner meistens in Wasser löslich, aber schwierig krystallisirbar,

mit Ausnahme der alkalihaltigen schwefelsauren Doppelsalze oder ächten Alaune. Die wässerige Lösung reagirt sauer, wird durch Schwefelsäure nicht getrübt und, bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen, durch Ammoniak gallertartig gefällt (Unterschied von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden); der Niederschlag verschwindet nicht bei nachherigem Zusatze von Salmiaklösung (Unterschied von den Magnesiasalzen), ebenso auch nicht, wenn zu der salmiakhaltigen Mischung nachträglich ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammon zugegeben wird (Unterschied von den Zinksalzen), ist dagegen löslich in verdünnter Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit (Unterschied von den übrigen Erden, mit Ausnahme der Beryllerde); die alkalische Lösung wird durch Kohlensäure getrübt (Unterschied von der Beryllerde), nicht aber durch Schwefelwasserstoff (Unterschied von den in Kalilauge ebenfalls löslichen basischen Schwermetalloxyden, Chromoxyd ausgenommen); sie ist farblos und trübt sich nicht beim Kochen (Unterschied von der alkalischen Chromoxydlösung). — Weinsäure, ebenso viele andere nicht flüchtige organische Stoffe hindern die Fällung der Thonerde durch Alkalien. Daher bei Vorhandensein solcher Stoffe die Thonerdesalzlösung zunächst eingetrocknet und der Rückstand dann bis zur Zerstörung des Organischen geröstet werden muss. — Manche Säuren, so Phosphorsäure, Arsensäure u. a., gehen mit Thonerde in Wasser unlösliche Verbindungen ein, welche jedoch, wenn sie zuvor nicht geglüht worden waren, durch Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge in Lösung übergeführt werden können.

Von den im Mineralreiche so häufig vorkommenden kieselsauren Thonerdesalzen und ebenso auch von den natürlichen thonsauren Salzen sind die meisten auch in Säuren und in wässerigen Alkalien unlöslich und können nur durch Schmelzung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, manche auch durch Behandlung mit saurem schwefelsauren Kali in Glühhitze aufgeschlossen werden. Die verschiedenen Thonarten sind ebenfalls in mässig verdünnten Mineralsäuren unlöslich, daher ihnen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure die kalkhaltigen, bittererdigen, eisen- und manganhaltigen Einmengungen entzogen werden können; werden sie darauf bei einer Temperatur zwischen 100 und 150° C. getrocknet und dann mit concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Verdampfen dieser letzteren erhitzt, so ist der Rückstand mit Zurücklassung der Kieselsäure in Wasser löslich. Sehr stark geglühter Thon kann aber durch Schwefelsäure nicht mehr aufgeschlossen werden, wohl aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder auch säurefreiem Kali oder Natron.

**Aluminiumpräparate von pharmaceutischem Interesse sind nachfolgende:**

## 1. Thonerdehydrat.



$Al^2O^3 3HO = 78,4$ oder $Al^2O^6H^6 = 156,8$.

(Hydratische Alaunerde, Aluminiumoxydhydrat. *Alumina s. Argilla hydrica, Oxydum alumicum c. Aqua.*)

§ 280. Amorphes in Säuren lösliches Thonerdehydrat, dessen Zusammensetzung im Wesentlichen der obigen Formel entspricht, wird bei der Sodagewinnung aus Kryolith (vgl § 233) als Nebenproduct gewonnen, ebenso auch aus dem Bauxit (S. 587) eigens dargestellt und für technische Benutzungen in den Handel gebracht. Es unterliegt keiner Schwierigkeit, aus dieser Handelswaare, welche nebst Spuren von Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure etwa 2—2½ Proc. kohlensaures Natron enthält, ein reines Präparat für arzneiliche Zwecke darzustellen. Zu diesem Behufe bringt man in einer umstrickten Porcellanschaale oder blanken eisernen Kessel ein Gemisch aus 1 Th. Aetznatronlauge von 1,334 spec. Gew. und 5 Th. Wasser zum Sieden, trägt in die siedende Flüssigkeit 2½ Theile Kryoliththonerde ein und unterhält das Sieden eine halbe Stunde hindurch unter zuweiligem Ersatze des verdampften Wassers. Man giesst hierauf die Abkochung

Thonerdehydrat.

Dessen Bereitung und

in einen Porcellantopf, welchen man bedeckt, lässt erkalten und die Flüssigkeit sich klären. Man giesst dann in ein anderes Gefäss ab, filtrirt das letztere und giebt unter Umrühren so lange verdünnte reine Salzsäure hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe eine schwache saure Reaction anzeigt. Nach längerem Stehen giesst man das Ganze auf ein benässtes Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abfliessen, zerrührt dann von Neuem mit reinem Wasser, giesst wiederum auf das Seihetuch und so fort, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, auch Höllensteinlösung kaum noch trübt. Das nun in solcher Weise gut ausgewaschene gelatinöse Thonerdehydrat wird auf Thonplatten in mässiger Wärme getrocknet und endlich zu feinem Pulver zerrieben. — Anstatt des in obiger Weise ex tempore darzustellenden flüssigen thonsauren Natrons kann zu gleichem Zwecke natürlicher Weise auch das gegenwärtig im Handel vorkommende thonsaure Natron (das unmittelbare Auslaugeproduct der geglühten Mischung aus Kryolith und Aetzkalk) benutzt werden.

Ph. Germ. 1872 lässt das zu arzneilichen Zwecken bestimmte Thonerdehydrat, welches sie mit dem Namen *Alumina hydrata* bezeichnet, durch Fällung einer Lösung von 10 Th. Alaun mit einer Lösung von 9 Th. kohlensaurem Natron u. s. w. bereiten. Nothwendig ist es hierbei, dass der betreffende Alaun reiner Kalialaun sei und keinen Ammonalaun enthalte, was selten der Fall ist, gegenfalls die zur Fällung vorgeschriebene Menge kohlensauren Natrons unzureichend ist und das Präparat nicht unerheblich schwefelsäurehaltig ausfällt. Zweckmässiger verfährt man auf die Art, dass man zunächst die alkalische Lösung in einem blanken eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, darauf unter Umrühren von der Alaunlösung allmälig so lange einträgt (wobei die Kohlensäure unter Brausen entweicht), bis das Gemisch auf rothes Lackmuspapier kaum noch alkalisch reagirt. Man giesst hierauf die gesammte Mischung in ein irdenes Gefäss über, giebt unter Umrühren reine Salzsäure hinzu, bis alle alkalische Reaction beseitigt, an deren Stelle sogar eine schwache saure getreten, und verfährt dann weiter wie im Vorhergehenden.

Eigenschaften.

Die hydratische Thonerde ist ein weisses, lockeres, geschmack- und geruchloses Pulver, wovon eine kleine Probe auf der Kohle oder Platin mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und dann mit der äussern Löthrohrflamme angeblasen sich blau färbt. Wird etwas davon in einem Reagircylinder mit reinem Wasser übergosssen und erwärmt, so wird es nicht gelöst, wohl aber bei nachträglichem Zutröpfeln von Aetzkali oder Aetznatronlösung. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser, auch durch Zutröpfeln von Schwefelammonium nicht getrübt (Abwesenheit von Eisen- und Zinkoxyd). Die hydratische Thonerde ist auch in erwärmter verdünnter Salz- und Schwefelsäure leicht löslich, auch diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt (Abwesenheit aller durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle). Der Wassergehalt der hydratischen Thonerde beträgt nahehin 35 % und kann nur durch anhaltendes starkes Glühen ausgetrieben werden, wobei die Thonerde ihre Leichtlöslichkeit in wässerigen fixen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren einbüsst.

Verhalten der Thonerde im Feuer.

Die wasserfreie Thonerde ist im Ofenfeuer unschmelzbar, kann aber vor dem Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase geschmolzen werden, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (künstlicher Corund), setzt man dem Alaun vorher ein wenig chromsaures Kali zu, so färbt sich die geschmolzene Thonerde roth und gleicht alsdann dem natürlichen Rubin vollkommen, ein Zusatz von salpetersaurer Kobaltlösung giebt in ähnlicher Weise künstlichen Sapphir. Die nicht allzustark geglühte Thonerde ist ungeachtet ihrer Unlöslichkeit auch in Säuren doch sehr hygroskopisch und erwärmt

sich beim Befeuchten mit Wasser nicht unbedeutend. Durch heftiges Glühen im Porcellanofen geht diese Eigenschaft verloren. In einem Strome trockenen Chlorgases geglüht, erleidet die Thonerde keine Veränderung; hat man sie aber vorher mit Kohle innig gemischt, so wird sie reducirt; es entstehen Kohlenoxyd, welches gasförmig entweicht, und Chloralumium, welches überdestillirt und in der abgekühlten Vorlage zu einer blassgrünlich-gelben Masse erstarrt. Dieses Chloralumium kann auf nassem Wege nicht gewonnen werden, denn versucht man, eine Auflösung von Thonerde in Salzsäure nach vorgängigem Verdunsten durch weiteres Erhitzen zu entwässern, so entweicht Chlorwasserstoff und es bleibt endlich nur Thonerde zurück. Das Chloralumium geht mit Chlornatrium eine ebenfalls verflüchtigbare Verbindung ein, welche gegenwärtig behufs der Darstellung von Alumiummetall im Grossen bereitet wird (vgl. S. 588). Thonerde in einem Strome von dampfförmigem Schwefelkohlenstoff bis zum Weissglühen erhitzt, verwandelt sich in Schwefelalumium, welches auch unmittelbar beim Erhitzen von Alumium in Schwefeldampf entsteht. Es ist nicht flüchtig, verwandelt sich in Berührung mit Wasser in Thonerdehydrat und Schwefelwasserstoff.

Farbenlacke.

Die hydratische Thonerde hat eine starke Anziehung zu organischen Stoffen und schlägt dieselben aus ihren Auflösungen nieder. Giebt man daher hydratische Thonerde zu Auflösungen von Farbstoffen, so verbindet sie sich damit und fällt mit diesen farbig nieder, die Flüssigkeit wird farblos, wenn die Thonerde in hinreichender Menge vorhanden ist. Die sogenannten **Farbenlacke** (Florentiner Lack, Kugellack und ebenso der rothe Carmin) sind solche Verbindungen von Thonerdehydrat mit Farbstoffen. Die Baumwollenfaser nimmt selbst aus den Lösungen der Thonerdesalze, so des Alauns, und besonders der basischen Salze und der Salze mit schwachen Säuren, so der essigsauren Thonerde, Thonerde auf. Wird daher weisses Zeug oder Garn, welches man auf diese Weise mit Thonerde imprägnirt (gebeizt) hat, in die Auflösung eines Farbstoffs gebracht, so verbindet sich der Farbstoff mit der in der Faser enthaltenen Thonerde und das Zeug oder das Garn erscheint dann dauernd gefärbt. Hierauf beruht die Anwendung der sogenannten Thon- oder Alaunbeizen in der Färberei.

## 2. Alaun.



$$KOAl^2O^3 4SO^3 24HO = 474{,}6 \text{ oder } (SO^4)^3Al^2 + SO^4K^2 + 24H^2O = 949{,}2.$$

(Schwefelsaure Kali-Thonerde, *Alumen, Sulfas alumico-kalicus.*)

Was man unter Alaun im engeren und

§ 281. Der **Alaun** im engeren Sinne ist ein aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Krystallwasser bestehendes Doppelsalz, welches in eigenen Fabriken (Alaunhütten) aus Alaunschiefer (mit Schwefel und Eisenkies gemengter bituminöser schieferiger Thon), Alaunerz (ein von bituminöser Kohle und sehr fein zertheiltem Eisenkies durchdrungener, leicht zerreiblicher, magerer Thon), nach vorgängigem Rösten an der Luft, wobei das Bitumen verbrennt, der Eisenkies und der Schwefel zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure sich oxydiren, welche letztere dann auf den Thon reagirt; oder auch durch unmittelbare Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf schwach gebrannten Thon, demnächstige Behandlung mit Wasser und einem Zusatz von schwefelsaurem Kali oder überhaupt einem Kaliumsalz gewonnen wird. Im ausgedehnteren Sinne wird jedoch der Name Alaun auch als Collectivname gebraucht,

im ausgedehnteren Sinne versteht.

um eine Classe von Körpern zu bezeichnen, welche mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äussere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution haben. Die äussere Form ist ein regelmässiges Oktaëder; die stöchiometrische Constitution lässt sich durch die allgemeine Formel $XOSO^3, Y^2O^33SO^3 + 24HO$ darztellen. K anstatt X giebt Kalialaun. Am giebt Ammoniakalaun, Na giebt Natronalaun, Fe anstatt Y giebt Eisenalaun, Cr giebt Chromalaun, Al giebt den gemeinen Thonalaun. — Kalialaun enthält, obiger Formel entsprechend, in 100 Th. 9,95 Kali, 10,83 Thonerde, 33,71 Schwefelsäure und 45,51 Wasser.

Alaun des Handels.

Der gegenwärtig im Handel vorkommende Alaun ist mehrentheils ein Gemeng aus Kali- und Ammonalaun, d. h. Kalialaun, worin das Kali mehr oder weniger durch Ammon vertreten wird. Es ist dies für die meisten Zwecke der Benutzung gleichgültig, nur bei der Anwendung zur Darstellung von sogenanntem gebrannten Alaun ist ein Gehalt an Ammon nachtheilig. Der Alaun erscheint in farb- und geruchlosen oktaëdrischen Krystallen oder gewöhnlich in Bruchstücken solcher einzelnen oder zusammengewachsenen Krystalle, welche oberflächlich etwas verwittert sind; er schmeckt süsslich-säuerlich, zusammenziehend; Kalialaun löst sich in $25\frac{2}{3}$ Th. eiskaltem Wasser, in 10 Th. Wasser von $10^0$ C. und $\frac{1}{3}$ siedendem Wasser, nicht in Weingeist; Ammoniakalaun ist etwas löslicher, Natronalaun dagegen sehr reichlich löslich. Die Lösung reagirt stark sauer, löst auch manche Metalle auf, so Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Für sich allein erhitzt, am besten in einem mehr weiten als hohen unglasirten irdenen Topfe, kommt der Alaun bei einer $100^0$ C. wenig übersteigenden Temperatur in wässerigen Fluss, verliert Wasser, wird bei allmälig bis auf $200^0$ C. und etwas darüber gesteigerter Erhitzung zähflüssig, bläht sich auf und verwandelt sich endlich in eine leichte weisse poröse Masse, welche gebrannter Alaun (*Alumen ustum*) genannt wird und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur sehr langsam sich löst. Wird die Erhitzung bis nahe zum Glühen gesteigert, so geht ausser Wasser auch Schwefelsäure fort und der endliche Rückstand ist dann ganz unlöslich. Sehr leicht findet besonders dieses statt, wenn der Alaun ammonhaltig ist, was leicht beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Aetzkaliflüssigkeit erkannt werden kann. Vgl. u.

Erkennung und Prüfung des Alauns.

Man erkennt den Alaun als solchen leicht an dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagenspapier, Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung röthet stark Lackmuspapier, Ammoniak bringt darin einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht verschwindet, wohl aber bei allmäligem Zusatze von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit. Um etwaige metallische Verunreinigungen zu erkennen, versetzt man etwas von der wässerigen Lösung zunächst mit Weinsäure, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und endlich mit etwas Schwefelammonium oder mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Färbung eintreten.

---

Gebrannter Alaun.

Der officinelle gebrannte Alaun, *Alumen ustum* Ph. Germ., ist entwässerter Kalialaun und wird in der Medicin hauptsächlich als austrocknendes und mildes örtliches Aetzmittel benutzt. Soll aber derselbe solche Wirksamkeit bekunden, so muss dessen Herstellung aus dem krystallisirten Alaun sich auf eine möglichst vollständige Entwässerung des letztern unter Vermeidung jeden erheblichen Ver-

lustes an Säure beschränken. Auf dem gewöhnlich befolgten Wege wird aber letzterer Bedingung selten in hinreichendem Maasse genügt, wie schon im Vorhergehenden erwähnt wurde. Solches geschieht aber, wenn man, nach dem Vorschlage von H. Hager, sich darauf beschränkt, eine abgewogene Menge gepulverten krystallisirten Alauns in einer tarirten flachen Porcellanschaale zunächst durch einige Tage an einem warmen Orte, dessen Temperatur 50° C. nicht übersteigt, darauf ebensolang bei der Temperatur des siedenden Wassers, und endlich im Sandbade unter Umrühren mit einem Porcellanspatel und allmälig unter Steigerung der Temperatur bis auf ungefähr 160° C. zu trocknen, bis die gesammte Gewichtsabnahme nahehin 45% beträgt. Man lässt dann erkalten und bewahrt das Pulver in einem oder mehreren etwas weitmündigen Gläsern, welche man mit paraffingetränkten Korken verschliesst, um den Zutritt der feuchten Luft abzuhalten. — Behufs der Verwendung zu ausserarzneilichen Zwecken kann die alte Bereitungsweise beibehalten werden und für gewisse Verwendungen, wo eine verminderte Löslichkeit wünschenswerth, z. B. zum Klären der Branntweine, sogar mit Nutzen. Entwässerter Alaun.

---

Schwefelsaure Thonerde. Mit den Namen concentrirter Alaun, gegossene schwefelsaure Thonerde wird ein für verschiedene industrielle Verwendungen im grossem Maassstabe dargestelltes Fabricat bezeichnet, welches wesentlich aus schwefelsaurer Thonerde besteht und dessen Gehalt an reiner Thonerde nahehin 15% beträgt, während reiner Kalialaun davon nur wenig über 10¾ % enthält. Es wird in Form von weissen durchscheinenden quadratischen Platten oder Bruchstücken davon in den Handel gebracht, enthält aber zuweilen einen Ueberschuss an Schwefelsäure, wodurch in manchen Fällen dessen technische Verwendung beeinträchtigt wird (vgl. Handb. u. s. w. S. 65), auch setzt die concentrirte Lösung bei längerer Aufbewahrung nicht selten Krystalle von Kalialaun ab, von einem Kaligehalt des zur Bereitung verwendeten Thons herrührend. Wird die von diesen Krystallen, wenn solche entstanden, abgegossene Flüssigkeit unter einer Glasglocke über conc. Schwefelsäure weiter abdunsten gelassen, so krystallisirt reine wasserhaltige schwefelsaure Thonerde aus in Gestalt von perlmutterglänzenden weichen Krystallnadeln und -Blättchen, welche auf eine unglasirte Thonplatte ausgebreitet in trockener warmer Luft getrocknet werden können, während die anhängende Mutterlauge und etwaige freie Säure von der Unterlage aufgesogen wird. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist die des sogenannten Haarsalzes oder Federalauns, (nicht zu verwechseln mit dem Asbest (vgl. S. 579), welchem fälschlicherweise zuweilen auch der letztere Name beigelegt wird) nämlich: $Al^2O^3 3SO^3 + 18HO$. Der Wassergehalt beträgt somit 48½ % und kann durch allmälige Erwärmung bis auf 120° C. vollständig ausgetrieben werden unter Beibehaltung des ursprünglichen Aussehens. In dieser wasserleeren Form wird es gewöhnlich von den chemischen Fabriken geliefert. Schwefelsaure Thonerde.

---

Essigsaure Thonerde. Der ausgetrocknete gallertartige Niederschlag von hydratischer Thonerde, dessen Gewinnung S. 589 angegeben, giebt mit einer zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge von Essigsäure von 1,06 spec. Gew. längere Zeit kalt digerirt, dann abfiltrirt eine Lösung von zweidrittel-essigsaurer Thonerde, woraus jedoch bei längerer Aufbewahrung die Verbindung ($Al^2O^3 2Ac.6HO$) sich abscheidet. — Die nach dem verstorbenen Königsberger Arzt Burow benannte essigsaure Thonerdelösung (*Solutio Aluminae aceticae Burow*) wird nach der ursprünglichen Vorschrift durch Zusammenbringen von 5 Th. Alaun und 8 Th. unverwitterten Bleizuckers in 64 Th. Wasser und Abfiltriren des entstandenen schwefelsauren Bleioxyds bereitet. Die Flüssigkeit enthält neben essigsaurer Thonerde auch essigsaures Kali und einen Rückhalt an schwefelsaurem Bleioxyd, daher auch das Verfahren von Frederking zur Gewinnung eines arzneilichen Präparats vorzuziehen. Nach diesem wird zu einer Lösung von bei 100° C. getrocknetem essigsauren Baryt in 4 Th. Wasser von einer klaren Lösung von schwefelsaurer Thonerde unter Umrühren zugegeben, so lange als noch Trübung entsteht, nach län- Essigsaure Thonerde.

gerer Zeit die trübe Mischung auf ein genässtes Filter gegeben und der schwefelsaure Baryt mit soviel Wasser ausgesüsst, dass das Gewicht des gesammten Filtrats das 10fache vom angewandten wasserfreien essigsauren Baryt betrage.

---

Salzsaure Thonerde. Eine Auflösung von Kryoliththonerde (an deren Stelle wohl auch schwachgebrannter eisenschüssiger Thon benutzt wird) in concentrirter roher Salzsäure ist unter dem mysteriösen Namen Chloralum vielfach als Desinfectionsmittel angepriesen und in den Handel gebracht worden.

## 25. Beryllium.

Be oder Gl = 9,3.

Beryllium. § 282. Das Berylliumoxyd oder, wie man es damals nannte, die Beryllerde wurde 1798 von Vauquelin im Beryll (daher der Name) und im Smaragd entdeckt. Es ist darin als kieselsaure Verbindung mit kieselsaurer Thonerde zu einem Doppelsalze verbunden enthalten. Die metallische Grundlage selbst wurde erst 1828 von Wöhler auf gleiche Weise wie das Alumium dargestellt. Wöhler erhielt das Beryllium in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches unter dem Polirstahle graphitähnlichen Glanz annimmt. Neuerdings hat es Debray im zusammengeschmolzenen Zustande gewonnen. Es sieht in diesem Zustande dem Zink ähnlich, besitzt ein spec. Gewicht = 2,1, ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, zersetzt weder kaltes noch siedendes Wasser, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure aber unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst, ebenso durch concentrirte Kalilösung.

Berylliumoxyd. Das Oxyd, = BeO, liefert mit Säuren süssschmeckende Salze (daher die auch dafür gebräuchlichen Namen: Süsserde, Glycinerde, und Glycium für das Metall), deren Lösung durch säurefreies Kali gefällt wird, doch ist der Niederschlag, Berylliumoxydhydrat, in einem Uebermaass des Fällungsmittels löslich (Unterschied von der Talkerde); die Lösung trübt sich beim Kochen (Unterschied von der Thonerde), nicht aber beim Einleiten von Kohlensäure und ebenso von Schwefelwasserstoffgas. — Ohne irgend eine Anwendung.

## 26. Zirkonium.

Zr = 22,4 oder 44,8.

Zirkonium und Zirkonerde. § 283. Das Zirkonium, dem Beryllium im Aeussern und in Betreff des Verhaltens zum Wasser ähnlich und eben so selten, wurde 1824 von Berzelius aus der Zirkonerde (Zirkoniumoxyd) nach vorgängiger Verwandelung derselben in Fluorzirkon-Fluorkalium mittelst Kalium dargestellt. Die Zirkonerde selbst wurde 1789 von Klaproth als wesentlicher Bestandtheil des Zirkons (daher der Name, welcher ceylonischen Ursprungs ist) entdeckt; sie kommt ausserdem noch im Hyacinth und Eudialith vor. In allen diesen Mineralien ist das Zirkonium als kieselsaures Zirkoniumoxyd enthalten. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, successive Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak wird es in Form von Zirkoniumoxydhydrat abgeschieden. Dieses ist in einer Auflösung von säurefreiem Kali unlöslich und dadurch wesentlich von der Thon- und Beryllerde unterschieden. — Ohne Anwendung.

## 27. Thorium.

Th = 57,8.

§ 284. Berzelius entdeckte 1845 im Thorit, einem nur sparsam vorkommenden norwegischen Mineral, dessen Name der norwegischen Mythologie entlehnt ist, einen bis dahin noch unbekannten basischen Körper, dem er den Namen Thorerde gab, und stellte daraus, nach vorgängiger Verwandelung in eine Chlorverbindung, mittelst Kalium ein metallisches Radical dar in Gestalt eines dunkelbleigrauen Pulvers, welches unter dem Polirstahl eisengrau und metallisch glänzend wird, und nannte es Thorium. Es zersetzt weder kaltes noch heisses Wasser, verbrennt aber, bei Luftzutritt erhitzt, mit ungewöhnlichem Glanze zu Thoriumoxyd (Thorerde), welches nur von erhitzter Schwefelsäure gelöst wird. Das noch feuchte Hydrat wird von Säuren leicht gelöst, nicht von säurefreiem Kali und Ammoniak, wohl aber von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniumoxyd. Ausser im Thorit (wasserhaltige kieselsaure Thorerde) findet sich das Thoriumoxyd noch im Pyrochlor und im Monazit, zwei ebenfalls seltenen Mineralien, vor. Im ersteren ist die Thorerde nebst anderen Basen mit Phosphorsäure, in letzterem mit Tantalsäure verbunden. Thorium und Thorerde.

## 28. Yttrium 29. Terbium. 30. Erbium.

Y = 30,9. E = 56,3.

§ 285. Gadolin in Abo entdeckte 1794 in einem Mineral von Ytterby in Schweden, dem Ytterit oder Gadolinit, eine eigenthümliche basische Substanz, welche Eckeberg, der die Entdeckung bestätigte, Yttererde nannte. Wöhler stellte 1828 daraus ein Metall in metallglänzenden Schuppen dar, welches den Namen Yttrium erhielt. Später wies aber Mosander in Stockholm nach, dass jene Yttererde ein Gemeng aus drei verschiedenen Oxyden sei, welchen demnach ebensoviel verschiedene Metalle zu Grunde liegen müssen. Für das basischste unter diesen voraussetzlichen Metallen hat Mosander den Namen Yttrium beibehalten; dem nächsten weniger basischen gab er den Namen Terbium, dem am wenigsten basischen den Namen Erbium. Die Oxyde selbst wurden Yttererde, Terbinerde und Erbinerde genannt. — Die Terbinerde, und somit auch das Terbium, scheint nach den neueren Versuchen von Bahr und Bunsen nicht zu existiren und nur ein Gemenge von Yttererde, Erbinerde mit Spuren von Ceroxyd zu sein. Yttrium, Terbium und Erbium.

## 31. Cer. 32. Lanthan. 33. Didym.

Ce = 46. La = 46,4. D = 48.

§ 286. Klaproth in Berlin, Berzelius und Hisinger in Stockholm entdeckten 1803 gleichzeitig in einem bis dahin noch nicht näher erforschten schwedischen Mineral einen basischen Körper, welcher in seinen speciellen chemischen Verhältnissen mit keinem der bisher bekannten übereinstimmte. Klaproth nannte ihn Ochroiterde, wegen der braunen Farbe; Berzelius und Hisinger gaben dem Mineral den Namen Cererit, abgekürzt Cerit, dem neuen basischen Bestandtheil desselben den Namen Ceroxyd und der voraussetzlichen metallischen Grundlage den Namen Cerium (Cererium), nach dem kurz vorher entdeckten Planeten Ceres. 1839 unterwarf Mosander den Cerit einer neuen Untersuchung und wies nach, dass das bis jetzt als gleichartig betrachtete Ceroxyd dieses nicht sei, sondern als ein Gemenge von drei verschiedenen Oxyden sich verhalte, welche mit keinem der bis jetzt bekannten in den speciellen chemischen Verhältnissen übereinstimmten. Für das eine dieser Oxyde behielt er den Namen Ceroxyd, für dessen Metall Cerium bei, das zweite nannte er Lan- Cer, Lanthan und Didym.

thanoxyd und dessen voraussetzliches metallisches Radical Lanthan (von *λανθάνειν*, verborgen sein, weil es so lange unbekannt geblieben war); dem dritten endlich legte er den Namen Didymoxyd, dem Metall Didym (von *δίδυμοι*, Zwillinge) bei. Alle drei Metalle sind in reinem Zustande kaum noch dargestellt worden; das gemengte Metall, durch Zersetzung der gemengten Chlorverbindung mittelst dampfförmigen Kaliums gewonnen, erscheint als chocoladebraunes Pulver, welches durch Reiben metallischen Glanz annimmt, das Wasser noch unter der Siedehitze zersetzt.

Das Cerium hat zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul, CeO, und Ceroxyd, $Ce^2O^3$; das erstere ist im Cerit in Verbindung mit Kieselsäure enthalten; dessen Salze sind farblos, die des Ceroxyds zeigen eine orangerothe, die des Didymoxyds, DiO, eine violette Farbe, die des Lanthanoxyds sind farblos.

## 34. Titan.

Ti = 25 oder 50.

Titan. §. 287. Das Titan ist ein unschmelzbares, bis dahin nur in Gestalt eines schwarzgrauen, unkrystallinischen Pulvers bekanntes Metall, welches in höherer Temperatur das Wasser zersetzt, sich unter Wasserstoffentwickelung in Titansäure verwandelnd. Es wurde 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, als Bestandtheil eines zu Menakan in Cornwallis in Gestalt eines schwarzen Sandes vorkommenden Minerals entdeckt. Kirvan nannte es Menachin, das Mineral selbst, im Wesentlichen aus titansaurem Eisenoxydul bestehend, Menachit. 1795 entdeckte Klaproth, dass das unter dem Namen Rutil zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch nicht erkannte Mineral im Wesentlichen in einer Sauerstoffverbindung eines eigenthümlichen Metalles bestehe, dem er den aus der Mythologie entlehnten Namen Titan gab, fand aber auch bald darauf, dass dieses Titan mit dem Menachin von Gregor identisch sei. Das Titan ist im Mineralreiche ziemlich verbreitet, aber nur im oxydirten Zustande. In Eisenschlacken und Eisensauen von Hohöfen, worin titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, finden sich nicht selten schöne kupferrothe würfelige Krystalle von ausserordentlicher Härte vor, welche lange Zeit für metallisches Titan angesehen wurden, bis 1849 durch Wöhler nachgewiesen wurde, dass diese Krystalle nicht aus metallischem Titan, sondern aus einer Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ($3Ti^3N + TiCy$) bestehen. Das Titan geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, wovon die eine basisches Titanoxyd, die andere Titansäure ($TiO^2$) ist. Das Titanoxyd ist schwarz, das Hydrat dunkelbraun, dessen Lösung in Säuren violett. Die Titansäure ist weiss, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. Das Hydrat ist weiss, in Säuren auflöslich, die Lösung wird beim Erwärmen zersetzt, die ausgeschiedene Säure ist nicht mehr löslich. Eine saure Auflösung von Titansäure färbt sich in Berührung mit Zink in Folge stattfindender Reduction zu Oxyd blau. Titanoxyd und Titansäure mit Phosphorsalz in dem reducirenden Theile der Löthrohrflamme erhitzt, geben eine violette Perle. — Eine Lösung von Titansäurehydrat in verdünnter Schwefelsäure ist von Schöne als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd empfohlen worden (vgl. S. 100).

## 35. Tantal. 36. Niob.

Ta = 91 oder 182. Nb = 47 oder 94.

Tantal. Niob. §. 288. Hatchett, ein englischer Chemiker und Mineralog, entdeckte 1801 bei der Untersuchung eines ihm aus Massachusets in Nordamerika zugekommenen Minerals (Columbit) ein neues Metall, welches er Columbium nannte. Ekeberg zu Stockholm machte 1802 bei der Untersuchung eines yttererdehaltigen schwedischen Fossils (Yttrotantalit) eine ähnliche Entdeckung und nannte sein aufgefundenes Metall Tantalum. 1809 wies Wollaston die Identität beider

Metalle nach. Der Name Tantal ist aber der übliche geblieben. Das hauptsächlichste Tantalerz ist der Tantalit, welcher ebenfalls von Eckeberg aufgefunden wurde; das Tantal ist darin als Säure in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul enthalten, doch haben die Tantalite verschiedener Fundorte keineswegs immer dieselbe Zusammensetzung, und zwar weder in quantitativer, noch in qualitativer Beziehung. Als H. Rose 1845 die bei Bodenmais in Bayern vorkommenden Tantalite untersuchte, fand er, dass in diesen die Tantalsäure durch zwei andere Säuren vertreten ist, welche zwei, wie es schien, vom Tantal verschiedene Metalle als Radicale enthielten. Er nannte diese beiden neuen Metalle, um ihre Beziehung zum Tantal anzudeuten, Niob und Pelop (nach Niobe und Pelops, den Kindern des Tantalus) und deren in den erwähnten Tantaliten enthaltene Sauerstoffverbindungen Niob- und Pelopsäure. Durch spätere Untersuchungen hat sich jedoch Rose überzeugt, dass beide Säuren in Betreff der Zusammensetzung nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden seien und beiden dasselbe Radical, für welches er den Namen Niob beibehielt, zum Grunde liege. Tantal und Niob sind beide unschmelzbar und wurden nur im pulverförmigen Zustande als wenig zusammenhängende Rinden gewonnen. Sie erscheinen schwarz, zersetzen nicht Wasser, verbrennen aber beim Erhitzen an der Luft unter starkem Erglühen zu Tantal- und Niobsäure ($Ta^2O^3$ und $Nb^2O^3$), welche in Wasser und, auf diese Weise gewonnen, auch in Säuren unlöslich sind; die Metalle selbst werden nur von einem Gemenge aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure angegriffen. Columbium und Tantal sind identisch.

## 37. Chrom.

Cr = 26,2 oder 52,4.

§ 289. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, als er das schon seit längerer Zeit zwar bekannte, seiner Zusammensetzung nach aber noch unbekannte sibirische rothe Bleierz einer wiederholten Untersuchung unterwarf. Er erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen eigenthümlichen Säure, deren metallisches Radical er auch in reinem Zustande abschied und mit dem obigen Namen belegte, welcher von dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, abgeleitet ist, weil seine Verbindungen meistens schön gefärbt sind. 1798 wurde, ebenfalls von Vauquelin, dasselbe Metall im Smaragd und Beryll, 1800 von V. Rose im Serpentin und 1799 von Tessaert in einem bis dahin unbenutzt gebliebenen Eisenerze aufgefunden, welches nun den Namen Chromeisenstein, Chromeisen erhielt. Im Smaragd, Beryll, Serpentin und Chromeisen ist das Chrom als Oxyd enthalten, auch ist das letztere Erz (eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul in wechselnden Verhältnissen), welches nicht selten sehr massig sich vorfindet, das Material, welches theils unmittelbar, theils mittelbar zur Gewinnung vieler gegenwärtig für die Technik sehr wichtig gewordenen Chromverbindungen dient. Vorkommen des Chroms.

Das in sehr hoher Temperatur gewonnene, daher mehr oder weniger zusammengeschmolzene Chrom ist weissgrau, sehr spröde, verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft, wird auch von Säuren kaum angegriffen. Das mittelst Kalium oder Wasserstoff aus wasserfreiem Chromchlorid dargestellte Chrom dagegen ist leicht verbrennlich und wird von Säuren schnell angegriffen, viel schwieriger dagegen das ebenfalls aus Chromchlorid mittelst Zink reducirte Metall. Chrommetall.

Mit Sauerstoff geht Chrom mehrere Verbindungen ein, von denen mit Sicherheit das Chromoxydul = CrO, Chromoxyd = $Cr^2O^3$ und die Chromsäure = $CrO^3$ bekannt sind; das sogenannte Chromhyperoxyd dürfte eine Verbindung von Chromoxydul mit Chromoxyd (dem Magneteisenstein entsprechend) sein, also CrO, $Cr^2O^3$. Die Existenz einer der Uebermangansäure entsprechenden Ueberchromsäure ist wohl wahrscheinlich, aber mit Sicherheit noch nicht festgestellt. Die beständigste von diesen Verbindungen ist das Chromoxyd, welches im wasserleeren Zustande grün erscheint, sich auch in Glasflüssen, ebenso im Borax, Phosphorsalz, mit schöner smaragdgrüner Farbe löst, welche in der inneren Löth- Chromsauerstoffverbindungen und deren Erkennung im Allgemeinen.

rohrflamme unveränderlich ist (Unterschied von den durch Kupferoxyd gefärbten Gläsern). Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Chromoxyds in der Feuermalerei, auch benutzt man dasselbe zur Erkennung des Chroms auf trockenem Wege mit Hilfe des Löthrohrs. In pharmaceutischen Laboratorien kann der Rückstand von der Chlorwasserbereitung mittelst rothen chromsauren Kalis und concentrirter Salzsäure (vgl. S. 130) zur Gewinnung von Chromoxyd benutzt werden, indem man die grüne Flüssigkeit, welche wasserhaltiges Chromchlorid und Chlorkalium enthält, siedend heiss mit Aetznatronlauge fällt. Das wasserleere Chromchlorid kann eben so wenig wie das wasserleere Alumiumchlorid durch Eindampfen der grünen wässerigen Lösung des wasserhaltigen Chromchlorids gewonnen werden, sondern man muss zu diesem Behufe einen Strom trockenen Chlorgases über ein erhitztes inniges Gemeng aus Chromoxyd und Kohle leiten. Das Chromchlorid scheidet sich in solchem Falle in dem vorderen Theile der Röhre in Gestalt prächtig pfirsichblüthrother krystallinischer Blätter ab. Es ist sehr feuerbeständig, in kaltem Wasser ganz unlöslich, von kochendem wird es allmälig zu einer grünen Flüssigkeit aufgenommen. Setzt man aber dem Wasser nur eine äusserst geringe Menge Chlorür zu, so wird es rasch unter lebhafter Erwärmung mit grüner Farbe gelöst. Das Chromchlorür selbst stellt man dar, indem man einen Strom von Wasserstoffgas über das eben erwähnte pfirsichblüthfarbene wasserleere Chromchlorid, welches in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist, leitet, wobei gleichzeitig auch etwas metallisches Chrom abgeschieden wird. Das Chromchlorür ist weiss und löst sich in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit auf; in Berührung mit der Luft geht es schnell in Oxychlorür $Cr^2{}^{O}_{Cl^2}$ über. Aus der frischbereiteten Lösung des Chromchlorürs in Wasser schlägt Kalilauge dunkelbraunes Chromoxydulhydrat nieder, welches aber sehr schnell sogar auf Kosten des Wassers sich weiter oxydirt und in Chromoxydul übergeht.

Chromsäure. § 290. Die **Chromsäure**, $CrO^3 = 50,2$ oder 100,4, wird in sehr grossem Maassstabe in der Form von chromsaurem Kali dargestellt. Das hierzu dienende chromhaltige Material ist Chromeisenstein, im Wesentlichen eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul. Es wird fein gemahlen und geschlämmt mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali gemengt im Flammenofen erhitzt, wobei das Chromoxyd sich auf Kosten sowohl der Salpetersäure als der Luft zu Chromsäure oxydirt, welche mit dem Kali zu chromsaurem Kali sich verbindet. Die Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, wobei leicht lösliches gelbes chromsaures Kali nebst kieselsaurem und thonsaurem Kali, von dem Gehalte des Minerals an Kieselsäure und Thonerde abstammend, in die Lösung übergehen. Durch Kohlensäure werden zunächst die Kieselsäure und die Thonerde abgeschieden und darauf durch Salpetersäure das leicht lösliche gelbe chromsaure Kali in weit weniger lösliches rothes oder zweifach-chromsaures Kali übergeführt, welches nun auskrystallisirt und durch eine zweite Krystallisation weiter gereinigt werden kann. Zur Abscheidung der Chromsäure aus diesem Salze befolgt man am zweckmässigsten das nachstehende von **Warington** angegebene Verfahren.

Bereitung. Man löst 4—5 Gewth. rothes chromsaures Kali in 40 Gewth. heissem destillirten Wasser, lässt erkalten, giesst dann von dem abgeschiedenen Salz in eine geräumige Porcellanmensur ab und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe in einem dünnen Strahle das anderthalbfache Volum englischer Schwefelsäure. Man bedeckt das Gefäss mit einer Porcellanschaale und stellt es zum ruhigen Erkalten des Inhalts durch 24 Stunden bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit von der in fast zolllangen rothen Nadeln auskrystallisirten Chromsäure ab, sammelt diese zuletzt in einem Trichter, dessen untere Oeffnung mittelst einiger groben Glasstücke lose verschlossen wird, lässt gut abtropfen und bringt endlich mittelst eines Porcellan-, Glas- oder Platinspatels die Krystalle auf einen gut ausgetrockneten Dachziegel, welchen man nach einiger Zeit mit einem zweiten vertauschen kann, und lässt die Krystalle mit einer Porcellanschaale oder Glasglocke bedeckt an einem trockenen Orte durch 24 Stunden darauf liegen, damit die anhängende Schwefelsäure möglichst vollständig eingesogen werde. Darauf werden die trockenen Krystalle in ein weitmündiges, mit gut schliessendem Glaspfropfen versehenes Gefäss gethan.

Die mehrentheils aus Schwefelsäure bestehende Mutterlauge kann zu vielen Zwecken, wo ein geringer Gehalt an Chromsäure und schwefelsaurem Kali ohne Nachtheil ist, verwandt werden, so z. B. zur Bereitung von Baldriansäure aus Amylalkohol, von concentrirtem Essig aus essigsaurem Natron.

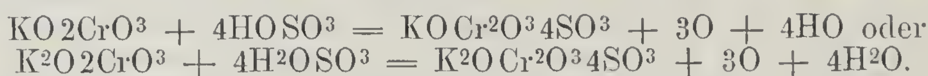
Die krystallisirte Chromsäure ist, wie das zweifach-chromsaure Kali, wasserfrei, schmilzt in der Hitze, wobei die schöne rothe Farbe fast in das Schwarze übergeht, leicht und wird bei stärkerem Erhitzen in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, und Chromoxyd zersetzt. Sie ist in Wasser sehr löslich, die concentrirte Lösung erscheint gelbroth, die verdünnte röthlichgelb gefärbt. Das Färbungsvermögen ist überhaupt sehr gross. Sie gehört zu den energischsten Oxydationsmitteln und muss mit grosser Vorsicht gehandhabt werden. Sie wirkt auf organische Gebilde höchst corrodirend ein und wird überhaupt durch alle leicht oxydirbaren Stoffe zersetzt und zu Chromoxyd reducirt. Wenig Weingeist oder Aether auf krystallisirte Chromsäure getröpfelt, entflammt sich alsbald. Bringt man ein wenig Chromsäure mit einer wässerigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zusammen, so färbt sich die Mischung tief blau, Aether entzieht derselben den färbenden Körper und schwimmt als dunkelblaue Schicht über der wässerigen Flüssigkeit. Der blaue Körper scheint eine der Uebermangansäure entsprechende Ueberchromsäure ($Cr^2O^7$) zu sein. Eigenschaften.

§ 291. Mit den Basen verbindet sich die Chromsäure zu Chromsäuresalzen (*Chromates, Sales chromici*), welche in Wasser theils löslich (die Alkalisalze), theils unlöslich (die Salze der alkalischen Erden und basischen Schwermetalloxyde) sind, theils gelb, theils roth in verschiedenen Nüancen gefärbt erscheinen, und deshalb auch in der Malerei, Färbekunst u. s. w. Anwendung gefunden haben, so der chromsaure Baryt, das chromsaure Zinkoxyd und das neutrale chromsaure Bleioxyd ($PbO\,CrO^3$) unter dem Namen Chromgelb, das anderthalbbasische ($3PbO\,2CrO^3$) unter dem Namen Chromorange und das zweifach-basische ($2PbO, CrO^3$) unter dem Namen Chromroth oder auch Chromzinnober, ferner ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau unter dem Namen Chromgrün (grüner Zinnober). Doch wird zuweilen mit letzterem Namen auch das reine Chromoxyd selbst bezeichnet (das grüne Gemisch wird durch verdünnte Kalilauge schnell entfärbt, das ächte Chromoxyd wird nicht verändert). Die Alkalisalze der Chromsäure sind, wie schon erwähnt, in Wasser löslich, und zwar mit gelber oder orangerother Farbe, je nach dem Sättigungsgrade. — Wird ein Chromsäuresalz mit trockenem Kochsalz zusammengerieben und das Gemisch in einem Probircylinder oder einer kleinen tubulirten Retorte mit angefügter Vorlage mit concentrirtester Schwefelsäure übergossen, so tritt sogleich oder bei schwachem Erwärmen ein höchst ätzender gelbrother Dampf auf, welcher sich zu blutrothen Tropfen verdichtet und Chromacichlorid ist oder auch als gechlorte Chromsäure betrachtet werden kann (vgl. S. 134). — Mit concentrirter Salzsäure erwärmt geben die Chromsäuresalze Chlor und eine grüne Lösung von wasserhaltigem Chromchlorid. Die Reduction der Chromsäure geht aber unter solchen Verhältnissen auch bei Anwendung von weniger concentrirter Salzsäure sehr schnell von statten, wenn zu der heissen salzsauren Mischung tropfenweise Weingeist zugefügt wird, wobei gleichzeitig gechlorte Substitutionsproducte des Weingeistes entweichen, wie man leicht durch den Geruch wahrnehmen kann. Es ist letzteres Verfahren die bequemste Erkennungsweise der Chromsäuresalze, löslichen und unlöslichen, auf nassem Wege, und kann auch bei der Untersuchung der oben erwähnten bleiischen Chromfarben benutzt werden, welche, wie sie im Handel vorkommen, mehrentheils verdünnende wohlfeile Beimengungen (schwefelsaures Beioxyd, Schwerspath, Gyps) enthalten, wie schon aus den verschiedenen Preisabstufungen hervorgeht. Chromsäuresalze. Chromfarben.

§ 292. Von Chromsäuresalzen sind in chemischer Beziehung besonders die Kalisalze wichtig, nämlich:

a) das rothe oder zweifach-chromsaure Kali (*Kali chromicum rubrum s. bichromicum, Bichromas kalicus*). Es ist gegenwärtig ein wichtiger Handelsartikel und wird aus Nordamerika in grosser Menge importirt. Es bildet grosse gelbrothe wasserleere Krystalle ($KO\,2CrO^3 = 147{,}6$ oder $Cr^2O^7K^2 = 295{,}2$) schmilzt noch unterhalb der Rothglühhitze ohne Zersetzung, und zerfällt erst in höherer Temperatur in neutrales (gelbes) chromsaures Kali, Chromoxyd und Sauerstoff, welcher Saures chromsaures Kali.

letzterer gasförmig entweicht. Es erfordert 10 Th. Wasser von 12° C. zur Auflösung, viel weniger von heissem, ist in Weingeist unlöslich, die Lösung ist orangeroth, wirkt ätzend und innerlich giftig. Papier, Baumwolle, Leinwand oder Kattun damit getränkt und getrocknet, verglimmen beim Erwärmen wie Zunder (daher die Anwendung solcher Baumwolle als Moxa). Ein mit der Salzlösung getränktes Papier färbt sich beim Trocknen am Licht dunkler, nicht im Dunkeln (daher die Anwendung zu Lichtbildern). — Chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert Sauerstoffgas (ungefähr 16 % vom Gewichte des Salzes betragend), und schwefelsaures Chromoxydkali bleibt zurück, nämlich:



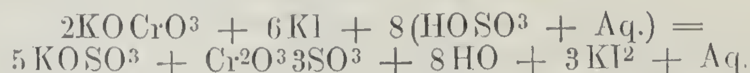
$$KO\,2CrO^3 + 4HO\,SO^3 = KO\,Cr^2O^3\,4SO^3 + 3O + 4HO \text{ oder}$$
$$K^2O\,2CrO^3 + 4H^2O\,SO^3 = K^2O\,Cr^2O^3\,4SO^3 + 3O + 4H^2O.$$

Beim Erkalten geht aber gewöhnlich die Retorte zu Grunde, es sei denn, dass man einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure anwendet (vgl. S. 11). — Mit Salzsäure erwärmt liefert es Chlorkalium, Chromchlorid und Chlor (vgl. S. 130). Ist die Salzsäure verdünnt und in unzureichender Menge vorhanden, so ist die Zersetzung unvollständig und es krystallisirt beim Erkalten chromsaures Chlorkalium ($= KCl\,2CrO^3$) aus. — Ph. Germ. (1872) hat das zweifach-chromsaure Kali unter den Reagentien aufgenommen als Prüfungsmittel des Bromkaliums (vgl. S. 510) und des Strychnins (vgl. S. 416).

Neutrales chromsaures Kali.

b) Gelbes oder einfach-chromsaures Kali (*Kali chromicum flavum s. neutrale, Chromas kalicus*) entsteht, wenn man 1 Th. vollkommen trockenes reines einfach-kohlensaures Kali oder 1½ Th. zweifach-kohlensaures Salz in 4 Th. heissen Wassers löst und dazu 2 Th. gepulvertes rothes chromsaures Kali zufügt. Unter Aufbrausen entweicht Kohlensäure und aus der filtrirten Lösung krystallisirt bei langsamem Verdunsten das Salz in schönen citrongelben Krystallen von der Form des schwefelsauren Kalis aus, deren Zusammensetzung den Verhältnissen: $KO\,CrO^3 = 97{,}2$ oder $K^2O\,CrO^3$ somit $CrO^4K^2 = 194{,}4$ entspricht. Es ist in Wasser sehr reichlich (1 : 2 bei 15° C.) löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung besitzt auch bei grosser Verdünnung eine schöne citrongelbe Farbe, wird aber durch Zusatz einer Säure, selbst Kohlensäure, gelbroth durch Bildung von zweifach-chromsaurem Salze. Die Lösung veranlasst in Lösungen solcher Salze, deren Basen mit Chromsäure unlösliche oder wenig lösliche Verbindungen eingehen, verschieden gefärbte Niederschläge, welche Verbindungen der Chromsäure mit den bezüglichen Basen sind, und es gründet sich hierauf die Anwendung des chromsauren Kalis als Reagens. — Das im Handel vorkommende Salz ist nicht selten mit beträchtlichen Mengen schwefelsauren Kalis, welches mit dem chromsauren in jedem Verhältnisse krystallisirt, ebenso mit Chlorkalium (besonders das in Form eines trockenen Salzpulvers vorkommende Salz) verfälscht. Um dies zu ermitteln, mischt man eine gewogene Menge des fraglichen Salzes mit gleich viel Salmiak und glüht. Der Glührückstand ist Chlorkalium und Chromoxyd, dessen Gewicht mit 2,55 multiplicirt als Product die entsprechende Menge chromsaures Kali giebt. Oder man löst von einer Portion des fein zerriebenen Salzes 0,324 Grm. in einem Kölbchen auf, fügt zunächst 4 Grm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. 1,115) und darauf eine Auflösung von 1,662 Grm. Iodkalium in der 10fachen Menge Wasser hinzu und schüttelt. Augenblicklich findet Ausscheidung von Iod statt, welches in dem überschüssigen Iodkalium gelöst bleibt, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für Cr, O und S):

Dessen quantitative Prüfung.



$$2KO\,CrO^3 + 6KI + 8(HO\,SO^3 + Aq.) =$$
$$5\,KO\,SO^3 + Cr^2O^3\,3SO^3 + 8\,HO + 3\,KI^2 + Aq.$$

Die Menge des ausgeschiedenen Iods steht im genauen Verhältnisse zur Menge vorhandener Chromsäure, folglich auch vorhandenen chromsauren Kalis. Indem man nun erstere mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron ermittelt, ergiebt sich daraus auch sogleich die Menge chromsauren Kalis. Man hat zu diesem Zwecke nur nöthig, die Menge des verbrauchten unterschwefeligsauren Natrons durch 3,827 zu theilen. Der Quotient ist gleich der Menge vorhanden gewesenen einfach-chromsauren Kalis, denn

1) $\overbrace{2\,KO\,CrO^3}^{194,4} = 3\,I$ (wie aus obiger Gleichung hervorgeht),

$$2)\ 3I + \overbrace{6(NaOS^2O^2 5HO)}^{744} = 3NaI + 3NaOS^4O^5 + Aq.,$$

$$3)\ \frac{744}{194,4} = 3,827,\ \text{folglich}$$

$$4)\ \frac{744}{3,827} = 194,4,\ \text{somit}\ \frac{x\,NaOS^2O^2 5HO}{3,827} = x\,KOCrO^3.$$

## 38. Vanadin.

V = 68,6.

§ 293. Del Rio, Professor der Mineralogie in Mexiko, machte 1821 bei der Untersuchung eines bei Zimapan in Mexiko vorkommenden Bleierzes die Entdeckung eines neuen Metalls, dem er, weil dessen Salze roth gefärbt erschienen, den Namen Erythronium beilegte, liess aber später die Entdeckung fallen, der Ansicht von Collet-Descotils sich anschliessend, dass das Bleierz von Zimapan chromsaures Bleioxyd sei. 1830 entdeckte Sefström, Bergmeister zu Fahlun, in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, dem er den aus der nordischen Mythologie entlehnten Namen Vanadin gab, und von dem bald darauf Wöhler nachwies, dass es mit dem Erythronium von Del Rio identisch sei, dessen Bleierz keineswegs als chromsaures, sondern als vanadinsaures Bleierz sich verhalte. Die chemischen Verhältnisse des Vanadins wurden hauptsächlich durch Berzelius ermittelt und festgestellt. Vanadin.

Das reine Vanadin in dem Zustande, wie es beim Erhitzen von ammoniakalischem Vanadinchlorid in einem Strome trockenen Ammoniakgases erhalten wird, ist fast silberweiss, stark glänzend, pulverisirbar, unschmelzbar, zersetzt nicht das Wasser; an der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Rothglühen und verbrennt zu schwarzem Oxyde, wird nur von Salpetersäure und Königswasser angegriffen und aufgelöst; die Auflösung ist dunkelblau gefärbt. Es liefert mit Sauerstoff drei Verbindungen, Vanadinsuboxyd, VO, welches weder mit Säuren noch mit Basen sich vereinigt, Vanadinoxyd, $VO^2$, welches ein amphoteres Verhalten darbietet, und Vanadinsäure, $VO^3$. Die Auflösung der Vanadinoxydsalze ist blau gefärbt; Ammoniak bringt darin einen braunen Niederschlag hervor, welcher durch ein Uebermaass von Ammoniak nicht gelöst wird. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welches durch mehr Schwefelammonium mit tiefer Purpurfarbe aufgelöst wird. Galläpfelaufguss verhält sich wie gegen Eisenoxydlösung. Die Verbindungen des Vanadinoxyds mit den Alkalien sind mit brauner Farbe in Wasser löslich, die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff purpurroth. (In Betreff der neueren Untersuchungen über Vanadin und dessen Sauerstoffverbindungen von Roscoe vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplb. VI, S. 77 u. ff.)

Die Vanadinsäure, durch Erhitzen des vanadinsauren Ammons erhalten, ist rostfarben oder gelbroth, nur sehr wenig in Wasser löslich, viel mehr in Säuren und zwar mit gelber oder orangerother Farbe; beim Erhitzen verschwindet die Farbe, doch nicht immer. Durch viele desoxydirende Körper werden diese Auflösungen blau. Die vanadinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Auflösung ist gelb oder auch farblos. Das vanadinsaure Ammon ist in einer gesättigten Auflösung von Salmiak unlöslich. Man benutzt diesen Umstand, um die Vanadinsäure von mehreren anderen Säuren und anderen Substanzen, mit denen sie gleichzeitig in Flüssigkeiten sich vorfindet, zu trennen. Die Vanadinsäure geht mit Vanadinoxyd mannigfache Verbindungen ein, welche im Wasser löslich sind. Die Farbe der Lösung ist purpurn, grün oder gelb. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure und ebenso auch das Vanadinoxyd in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase auf, das von einem geringen Zusatz farblos, von einem grösseren aber gelb gefärbt ist; in der innern Flamme wird es schön grün, wie vom Chromoxyd. Das chromgrüne Glas bleibt aber auch in der äusseren Flamme grün. — Wegen der Seltenheit ohne Anwendung. Vanadinsäure.

## 39. Uran.

U = 60.

Uran.

§ 294. Klaproth entdeckte 1789 in der Pechblende (Uranpecherz, wesentlich Uranoxyd-Oxydul), welche man bis dahin bald für ein Zinkerz, bald für ein Eisenerz gehalten hatte, ein neues Metall, welches er nach dem wenige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus benannte. Doch war das, was er und die späteren Bearbeiter des Urans bis 1841 für das reine Metall hielten, kein solches, sondern Uranoxydul, wie durch Péligot um diese Zeit nachgewiesen wurde, welcher auch die Darstellung des reinen Metalls lehrte. Neuerdings hat es Deville durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Uranchlorür (durch Behandeln von mit Kohle gemengtem Uranoxyde im Chlorstrome gewonnen) und Chlor-Kalium mit Natrium dargestellt. Das reine metallische Uran, wie man es durch Reduction von Uranchlorür mittelst Kalium erhält, ist ein schwarzes unschmelzbares Pulver, welches an der Luft bei geringer Erwärmung sich entzündet und zu Uranoxydul verbrennt. Das von Deville dargestellte Uran war zu Kugeln geschmolzen, welche zwar hart, aber doch einigermaassen hämmerbar waren und ein spec. Gew. = 18,4 besassen. Es zersetzt nicht Wasser, wird aber von verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Es geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, und bildet Uranoxydul, UO, welches basisch ist und mit Säuren grüne Salze liefert, die bei Zutritt der Luft sehr rasch sich höher oxydiren, und Uranoxyd, $Ur^2O^3$, das ein amphoterisches Verhalten darbietet, sich nämlich sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet, daher es auch zuweilen Uransäure genannt wird. Dieses Uranoxyd ist gelb, giebt mit Säuren gelbe Auflösungen, worin säurefreie Alkalien gelbe Niederschläge veranlassen, welche Verbindungen von Uranoxyd (Uransäure) mit dem angewandten Alkali sind. Der im Handel unter dem Namen Uranoxyd (Urangelb) vorkommende Körper ist mehrentheils uransaures Ammon, nicht selten aber auch uransaures Natron = $NaO\,2Ur^2O^3 6HO$, durch Fällung einer sauren Uranoxydlösung mit Aetzammoniak oder Aetznatron. Wird zur Auflösung von Uranoxyd in einer Säure eine Auflösung von kohlensaurem Alkali zugefügt, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welches durch mehr von dem kohlensauren Alkali zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst (Unterschied vom Eisenoxyd), durch einen Zusatz von säurefreiem Alkali aber vollständig gefällt wird. Dieses Verhalten ist besonders für das Uranoxyd charakteristisch und wird in Verbindung mit dem besondern Verhalten des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, gelben Blutlaugensalzes und der Gallustinctur zu dessen Erkennung und Trennung von anderen Substanzen benutzt. Schwefelwasserstoff verhält sich gegen saure Uranoxydlösungen indifferent. Schwefelammonium bewirkt einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher wesentlich aus Uranoxydul besteht, das durch seine Löslichkeit in kohlensaurem Ammon von gleichzeitig gefällten Schwefelmetallen trennbar ist (H. Rose). Gelbes Blutlaugensalz und Gallustinctur geben rothbraune Niederschläge. Rhodankalium lässt die Lösung unverändert. Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte alles Uranoxyd nieder. Glasflüsse werden durch Uranoxyd eigenthümlich gelb gefällt, daher dessen Anwendung bei der Fabrikation bunten Glases und auch in der Porcellanmalerei.

Uransauerstoffverbindungen und deren Erkennung.

Bereitung von Uranoxyd.

§ 295. Als Material zur Gewinnung des Uranoxyds dient theils das Uranpecherz, worin das Uran als Uranoxydul-Oxyd mit anderen Sauerstoff- und Schwefelmetallen, Kieselsäure und Kalk gemengt enthalten, theils der Uranocher, welcher im Wesentlichen Uranoxydhydrat ist. Man verfährt hierbei folgendermaassen: das Uranpecherz wird fein gepulvert und darauf in kleinen Portionen in eine geräumige Porcellanschaale eingetragen, worin sich auf 1 Th. des Erzes eine Mischung aus 1 Th. conc. Schwefelsäure, ½ Th. Wasser und ½ Th. roher conc. Salpetersäure befindet. Unter Aufbrausen und Entwickelung rother Dämpfe wird das Erz zersetzt. Man lässt die Mischung im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornsteine unter Umrühren eintrocknen, bringt dann die Masse in einen hessischen Tiegel, erhitzt darin von Neuem stärker, aber nicht bis zum Glühen, um die überschüssige Säure zu entfernen, nimmt dann den Rückstand

mit Wasser auf, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt abermals, lässt das Filtrat im Sandbade sich concentriren, filtrirt von Neuem und vermischt die concentrirte klare Lösung mit einer concentrirten Lösung von 2 Th. rohem krystallisirten essigsauren Natron (sogenanntem Rothsalz). Es entsteht ein krystallinischer gelber Niederschlag von essigsaurem Uranoxyd-Natron ($NaO2Ur^2O^33\bar{A}c$), welches in einer überschüssiges essigsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit unlöslich ist. Man giesst nach einiger Zeit das Ganze auf ein leinenes Seihetuch, lässt abfliessen, presst aus, zertheilt den Pressrückstand in wenig Wasser, fällt abermals durch Zusatz von ¼—⅓ krystallisirtem essigsauren Natron, giesst auf das Seihetuch zurück, lässt abfliessen und presst von Neuem (der getrocknete Niederschlag wird von 16 Th. uranreichen Erzen 13—14 Th. betragen). Man löst endlich in destillirtem Wasser und fällt mit Aetzammoniak oder Aetznatronlauge. Der Niederschlag ist in erstem Falle uransaures Ammon, im zweiten uransaures Natron. Die Auflösung des uransauren Ammon in concentrirtem Essig ist ein treffliches Reagens auf Phosphorsäure (vgl. S. 170).

## 40. Mangan.

(*Manganum, Manganesium.*)

Mn = 27,5 oder 55.

§ 296. Das Mangan ist ein im Mineralreiche sehr verbreitetes Metall, mehrentheils oxydirt vorkommend. Der sogenannte Braunstein, das am häufigsten vorkommende Manganerz, bei den Alten *Magnesia nigra* genannt und lange Zeit mit dem Magneteisenstein (*Lapis Magnes*) verwechselt (daher auch der Name *Lapis spurius*), wurde erst 1740 von Pott in Berlin und mit noch grösserer Bestimmtheit 1774 von Scheele als ein eigenthümliches Erz, zu dessen wesentlichen Bestandtheilen Eisen nicht gehöre, erkannt, und noch in demselben Jahre stellte Gahn die reine metallische Grundlage, das Braunsteinmetall oder Mangan, daraus dar. Dieses hat eine weissgraue Farbe, ist sehr spröde, weniger hart als Gusseisen, lässt sich pulvern, besitzt ein specif. Gewicht = 8, schmilzt nur in sehr hoher Temperatur, zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von wässerigen Säuren sehr rasch aufgelöst; in der Auflösung ist das Metall als Manganoxydul enhalten. Mangan.

Mit Sauerstoff geht das Mangan theils unmittelbar, theils mittelbar fünf Verbindungen ein, nämlich Manganoxydul = MnO, Manganoxyd = $Mn^2O^3$, Manganhyperoxyd = $MnO^2$, Mangansäure = $MnO^3$ und Uebermangansäure = $Mn^2O^7$. Die drei ersteren Oxydationsstufen kommen im Mineralreiche ziemlich häufig vor; das Manganoxydul, welches eine starke Base ist, immer mit andern Körpern, welche Säuren sind, oder die Stelle einer solchen vertreten, verbunden, so mit Kohlensäure im Manganspath, mit Kieselsäure im Mangankiesel, und mit Manganoxyd im Hausmannit oder Schwarzmanganerz; das Manganoxyd kommt theils für sich (Braunit), theils als Manganoxydhydrat (Manganit oder Glanzmanganerz) vor. Das natürliche Manganhyperoxyd führt im reinen Zustande den Namen Pyrolusit (Weichmanganerz, Graumanganerz) und macht, mehr oder weniger mit anderen Manganerzen gemengt, den Braunstein des Handels (*Manganum oxydatum nativum*) aus (vgl. § 298). Alle diese Manganerze werden im feingepulverten Zustande durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt und das Mangan als Manganchlorür aufgelöst. Mangansauerstoffverbindungen.

Diejenigen, welche das Mangan höher als zu Manganoxydul oxydirt enthalten, veranlassen dabei die Entwickelung von Chlor.

Die Erkennung des Mangans in diesen und anderen natürlichen Manganverbindungen geschieht sehr leicht sowohl auf trockenem als auf nassem Wege:

Erkennung des Mangans in seinen Verbindungen.

a) Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahts eine Perle von kohlensaurem Natron ohne oder mit etwas Salpeter, bringt auf diese eine sehr kleine Probe von dem auf Mangan zu prüfenden Körper und erhitzt in der äussern Löthrohrflamme — bei Vorhandensein von Mangan färbt sich die Perle durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün; in der innern Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äussern von Neuem. Oder man bringt auf ein Silberblech einige Tropfen concentrirte Kalilauge und ein Körnchen Salpeter, darauf ein wenig von der sehr fein gepulverten Substanz und erhitzt dann über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen — bei Gegenwart von Mangan färbt sich die Probe durch Bildung von mangansaurem Kali blaugrün.

b) Man mischt eine kleine Probe von dem zu prüfenden Körper mit zweifach-schwefelsaurem Kali, erhitzt die Mischung auf Platinblech über der Weingeistlampe bis zum schwachen Glühen, wodurch schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird, löst dann in einem Probircylinder in wenig Wasser auf, fügt von dieser Lösung zu einem erwärmten Gemisch aus braunem Bleihyperoxyd und mässig verdünnter Salpetersäure, schüttelt und verdünnt dann mit Wasser — die Flüssigkeit erscheint nach Ablagerung des überschüssigen Bleihyperoxyds durch entstandene Uebermangansäure schön roth gefärbt.

Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Reagentien.

§ 297. Das Manganoxydul, dessen Reindarstellung, wegen seiner grossen Neigung sich höher zu oxydiren, schwierig ist, bildet im Allgemeinen die Grundlage der Mangansalze, denn die Manganoxydsalze haben nur eine sehr geringe Beständigkeit. Die Manganoxydulsalze (*Sales manganosi*) sind theils in Wasser löslich (z. B. das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und die Haloidsalze), theils nicht (z. B. das kohlensaure, phosphorsaure, weinsaure). Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Manganoxydulsalze und ebenso der entsprechenden Manganhaloidsalze ist neutral, farblos oder schwach röthlich gefärbt, nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf (Unterschied von den Eisenoxydulsalzen); säurefreies, fixes und flüchtiges Alkali bringen darin einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, welcher an der Luft durch Aufnehmen von Sauerstoff allmälig in Oxydhydrat übergeht, daher zunächst gelb, dann hellbraun, endlich dunkelbraun sich färbt. Ist die Mangansalzlösung zunächst mit viel Salmiak versetzt worden, und wird dann Ammoniak zugesetzt, so entsteht nun kein Niederschlag (übereinstimmend mit den Magnesiasalzen); wird aber nun Schwefelammonium zugesetzt, so entsteht ein fleischfarbener Niederschlag von Schwefelmangan (wesentlicher Unterschied von den Magnesiasalzen). Kohlensaure Alkalien veranlassen einen weissen Niederschlag von wasserhaltigem basisch-kohlensauren Manganoxydul, welcher beim Trocknen einen Stich in das Röthliche annimmt. Wird die Manganlösung vor dem Zusatze des Alkalis mit einer hinreichenden Menge von wässeriger Blausäure versetzt, so entsteht beim Hinzufügen von Kali ein hellrother Niederschlag, welcher bei weiterem Zusatze von Kali sich löst; die Lösung ist bräunlich, trübt sich nach kurzer Zeit und es bildet sich darin ein grünlicher Niederschlag, welcher bei hinreichender Menge von Blausäure durch weiteren Zusatz von Kali zum Verschwinden gebracht werden kann. In der Lösung, welche nun Kalium-Mangancyanid enthält, bringt Schwefelammonium (vgl. unten) keinen Niederschlag hervor, wohl aber Salzsäure, wovon aber eine grössere Menge den Niederschlag wieder zersetzt und löst. — Die Lösung der Manganoxydulsalze wird ferner nach Zusatz von wenig Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Unterschied von Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin), und ebenso auch nicht, nachdem die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt worden (Unterschied vom Zink). Wird aber eine viel freie Salzsäure enthaltende Manganoxydul- oder Manganchlorürlösung zunächst mit einem Uebermaasse von Aetzammoniak, wobei durch das entstandene Chlorammonium die Fällung von Manganoxydulhydrat verhindert wird (Unterschied von Thonerde),

und dann mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht, wie schon im Vorhergehenden angeführt, ein blassröthlicher (fleischfarbener) Niederschlag von Schwefelmangan. Diese Reaction ist sehr charakteristisch. Sie kann aber natürlicherweise nicht wahrgenommen werden, wenn die Flüssigkeit auch gleichzeitig Spuren von Eisen enthält. Dieses letztere muss vorher entfernt werden, was auf die Weise geschieht, dass man zunächst die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, dann etwas chlorsaures Kali zufügt und kocht, um das Eisen auf die höchste basische Oxydationsstufe überzuführen, darauf nach Austreibung allen überschüssigen Chlors Aetzammoniak in Ueberschuss zusetzt, filtrirt und zu dem Filtrate nun Schwefelammonium zumischt. — Gallustinctur ist ohne Wirkung auf die Manganoxydullösung; gelbes Blutlaugensalz bringt einen schwach röthlichweissen, rothes Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag hervor. — Ist die auf Mangan zu prüfende Flüssigkeit von Salzsäure und anderen desoxydirenden Substanzen frei, so kann damit auch die S. 604 beschriebene Prüfung mittelst Salpetersäure und braunen Bleihyperoxyds, und ebenso auch bei Anwesenheit von Salzsäure die Prüfung mittelst kohlensauren Natrons in der äussern Löthrohrflamme oder durch Erhitzen mit Aetzkali auf Silberblech ausgeführt werden. Auf gleiche Weise lassen sich auch in Wasser unlösliche Mangansalze als solche erkennen. Um die Prüfung mit Bleihyperoxyd auszuführen, genügt es, etwas von dem fraglichen Körper in wenig Salpetersäure oder Schwefelsäure zu lösen und von dieser Lösung nun zu der erhitzten Mischung aus Bleihyperoxyd und mässig verdünnter Salpetersäure zuzufügen. Die Prüfung mit kohlensaurem Natron oder mit Kalilauge kann unmittelbar mit der fraglichen Substanz vorgenommen werden, vorausgesetzt, dass organische Säuren oder desoxydirende Stoffe im Allgemeinen nicht vorhanden sind, gegenfalls muss etwas Salpeter zugefügt werden.

Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht in der Form von Manganoxyd-Oxydul, worin das durch Fällung der Manganoxydul- oder Manganchlorürlösung mit kohlensaurem Natron gewonnene kohlensaure Manganoxydul oder das durch Fällung mit Aetznatron gewonnene Manganoxydulhydrat durch anhaltendes Glühen im Platintiegel verwandelt wird. Das Manganoxyd-Oxydul zeigt die constante Zusammensetzung $MnO,Mn^2O^3$ = 114,5 oder 229. 100 Th. desselben entsprechen demnach 93 Th. Manganoxydul und 72,2 Manganmetall. Quantitative Bestimmung des Mangans.

Manganverbindungen von pharmaceutischem Interesse sind die nachfolgenden.

§ 298. 1. Braunstein (*Manganum oxydatum nativum*, *Magnesia nigra*, *Sapo vitriariorum*, *Lapis spurius*). Das im Handel diesen Namen führende Manganerz besteht zwar im Wesentlichen aus Manganhyperoxyd ($MnO^2$ = 43,5 oder 87), enthält aber stets nicht allein anderweitige sauerstoffärmere Manganerze, sondern auch verschiedenartige fremde Mineralsubstanzen (kohlensauren Kalk, Schwerspath, Eisenoxyd, Thon, Quarz) beigemengt. Das reine natürliche Manganhyperoxyd, von den Mineralogen Pyrolusit (gebildet aus πῦρ, Feuer, und λούω, waschen, weil es zum Entfärben des Glases beim Schmelzen zugesetzt wird, worauf sich auch der Name *Sapo vitriariorum*, Glasmacherseife, bezieht) genannt, erscheint strahlig-krystallinisch oder auch in rhombischen Prismen krystallisirt, besitzt Metallglanz, eine stahlgraue Farbe, ist leicht zerreiblich (eine Varietät, Polianit genannnt, dagegen ist durch grosse Härte ausgezeichnet, giebt auch ein mehr grauschwarzes Pulver, daher auch der Name) und giebt zerrieben ein graphitfarbenes Pulver und auf unglasirtem Porcellan einen ebenso gefärbten Strich. In gelinder Rothglühhitze wird es unter Abgabe von $^1/_4$ seines Sauerstoffs zu Manganoxyd ($Mn^2O^3$), in starker Hellrothglühhitze unter Abgabe von $^1/_3$ seines Sauerstoffs zu Manganoxydoxydul ($Mn^3O^4 = MnOMn^2O^3$) reducirt (vgl. S. 603). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt es die Hälfte seines Sauerstoffes ab und wird

Braunstein. Manganhyperoxyd.

demnach zu schwefelsaurem Manganoxydul (vgl. S. 608). — Mit der doppelten Menge Kalihydrat geglüht, liefert es eine dunkelgrüne Masse, welche im Wesentlichen aus mangansaurem Kali besteht und schon lange unter dem Namen mineralisches Chamäleon bekannt ist, weil die Auflösung desselben in Wasser, welche Anfangs eine dunkelgrüne Farbe besitzt, allmälig durch Blau, Violett und Purpur in Carmoisinroth übergeht, und endlich unter Absatz von Manganhyperoxydhydrat sich entfärbt.

Diese Reaction ist höchst empfindlich und kann zur Erkennung jeden Manganerzes überhaupt in sehr bequemer Weise benutzt werden. Man übergiesst zu diesem Behufe ein Stäubchen des Minerals auf Platin- oder Silberblech oder in einem dünnen Porcellanschälchen mit einigen Tropfen conc. Kalilösung, giebt ein Stäubchen Salpeter hinzu, lässt zunächst über der Weingeistflamme eintrocknen und erhitzt darauf bis zum Glühen — der Rückstand erscheint dunkelblaugrün.

Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, veranlasst Manganhyperoxyd für je 1 Aequiv. (43,5) die Bildung von Wasser und das Freiwerden von 1 Aeq. Chlor (35,5), und wird dabei in Manganchlorür verwandelt, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe):



$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Hierauf gründet sich die grossartige Verwendung von Braunstein in der chemischen Technik und in den auf der Wirksamkeit des Chlors beruhenden verschiedenen Industriezweigen. Je grösser aber der Gehalt des Braunsteins an Substanzen, welche kein Hyperoxyd sind, also an sauerstoffärmeren Sauerstoff-Manganverbindungen, desto geringer ist die Ausbeute an Chlor bei der Behandlung einer gegebenen Gewichtsmenge desselben mit Salzsäure, und desto grösser ist der relative Verbrauch an letzterer. Es consumiren z. B.:

Verhalten der verschiedenen Manganoxyde gegen Salzsäure.

a) 100 Gewichtsth. Manganhyperoxyd 167,4 wasserleere Salzsäure und liefern 81,4 Chlor ($MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$).

b) 100 Gewichtsth. Manganoxyd 138,2 wasserleere Salzsäure und liefern 44,7 Chlor ($Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl$).

c) 100 Gewichtsth. Manganoxydoxydul 127,2 wasserleere Salzsäure und liefern 31,0 Chlor ($MnOMn^2O^3 + 4HCl = 3MnCl + 4HO + Cl$).

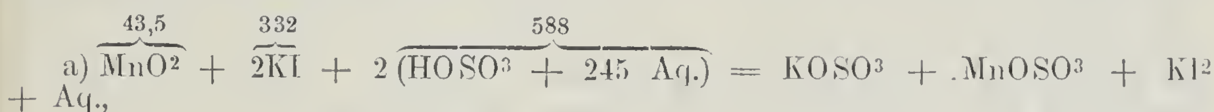
Dazu kommt, dass, wie schon erwähnt, der Braunstein des Handels ausserdem noch mancherlei fremde Substanzen (Wasser, Kalkspath, Schwerspath, Eisenoxyd) enthält, welche dessen Gehalt in einem gegebenen Gewichte mehr oder weniger vermindern und wohl auch Salzsäure consumiren (Kalkspath, Eisenoxyd). Es geht somit aus diesem Allen hervor, dass es für den Braunsteinconsumenten sehr wichtig ist, bei Ankauf grosser Quantitäten davon, denselben zuvor auf seinen Werth, oder, was dasselbe ist, auf seinen procentischen Gehalt an chlorentwickelndem Sauerstoff im Allgemeinen zu prüfen, und nicht selten werden von Fabrikanten dahin gehende Anfragen an den Apotheker gestellt. Es sollen daher im Nachfolgenden einige zu solchem Ziele führende Untersuchungsmethoden mitgetheilt werden:

Quantitative Prüfung des Braunsteins mittelst Kleesäure.

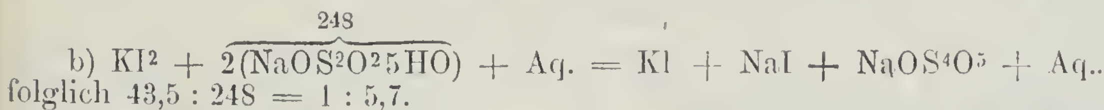
a) Man wäge 3 Grm. des fein zerriebenen Braunsteins ab, bringe sie in ein Setzkölbchen und giesse soviel von einer Mischung aus 2 Th. Wasser und 1 Th. conc. Schwefelsäure darauf, dass eine dünnflüssige Masse erzielt wird. Nun stelle man das Kölbchen auf eine Wage, daneben in einem Schächtelchen 8—9 Grm. krystallisirte Kleesäure und bringe Alle ins Gleichgewicht. Nachdem dies geschehen, bringe man die Kleesäure ohne Verlust in den Kolben und befördere die Einwirkung durch gelindes Umschütteln. Es entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit erwärmt sich und das ganze Gefäss wird um das Gewicht der entwickelten Kohlensäure leichter. Nachdem die Zersetzung des Braunsteins vollendet ist, was an dem Verschwinden der schwarzen Farbe des Braunsteins, dem Hervortreten der Ockerfarbe des Eisenoxyds und dem Aufhören der Gasentwickelung zu erkennen ist, bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist genau gleich

dem Gehalt an reinem Hyperoxyd. Dieses besteht nämlich aus 1 Aeq. Mangan und 2 Aeq. Sauerstoff. Die Kleesäure ist $C^2O^3$; tritt hierzu 1 Aeq. Sauerstoff vom Braunstein, so entstehen 2 Aeq. Kohlensäure = $2CO^2$. Nun wiegen 1 Aeq. Manganhyperoxyd und 2 Aeq. Kohlensäure sehr nahe gleichviel, nämlich 44. Da 3 Grm. Braunstein zur Prüfung angewandt wurden, so giebt $\frac{1}{3}$ des Gewichtsverlustes den Gehalt in 1 Grm., und man hat dann nur mit 100 zu multipliciren, also nur das Decimalkomma zwei Stellen nach rechts zu rücken, um den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd zu erfahren. Angenommen, der Gewichtsverlust habe 2 Grm. betragen, so enthält 1 Grm. Braunstein $\frac{2}{3}$ = 0,666 Grm. Superoxyd, und der Procentgehalt beträgt sonach 66,6. Der etwaige Gewichtsverlust durch die mit dem Kohlensäuregas verdunstete Feuchtigkeit wird durch das höhere Gewicht des in dem Kölbchen zurückgebliebenen Kohlensäuregases im Vergleich zum Gewicht der Luft, womit ursprünglich das Kölbchen angefüllt war, compensirt (vgl. Mohr in s. Lehrbuch der Titrirmethode Abth. 1, S. 167).

b) Man übergiesst in einem kleinen Kolben von passender Grösse, welcher auch bequem mit einem paraffingetränkten Kork verschlossen werden kann, 8 Grm. Iodkalium mit der 10fachen Menge Wasser, schüttelt, um die Auflösung zu befördern, fügt dann $13\frac{1}{2}$ Grm. mit dem fünffachen Gewichte Wasser verdünnte reine concentrirte Schwefelsäure (also *Acidum sulfuricum dilutum Ph.*) hinzu (wobei die Mischung zunächst ungefärbt bleiben muss, gegenfalls das Iodkalium iodsäurehaltig, daher zu dem Zwecke unbrauchbar ist) und hierauf 1 Grm. von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Braunstein. Man verschliesst den Kolben und schüttelt, bis nichts Schwarzes mehr am Boden liegt, und fügt dann von einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron unter Umschütteln soviel hinzu, als erforderlich, um das frei gewordene Iod wieder zu entfernen, somit die rothbraune Flüssigkeit zu entfärben. Die verbrauchte Menge krystallisirten unterschwefeligsauren Natrons durch 5,7 getheilt, giebt als Quotienten die entsprechende Menge Manganhyperoxyd. Der Vorgang bei dieser schnell auszuführenden und grosse Genauigkeit gewährenden Prüfungsweise lässt sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen: mittelst Iodkalium.



a) $\overbrace{MnO^2}^{43,5} + \overbrace{2KI}^{332} + 2\,\overbrace{(HOSO^3 + 245\ Aq.)}^{588} = KOSO^3 + MnOSO^3 + KI^2$ + Aq.,



b) $KI^2 + \overbrace{2(NaOS^2O^2 5HO)}^{248}$ + Aq. = $KI + NaI + NaOS^4O^5$ + Aq.,
folglich 43,5 : 248 = 1 : 5,7.

Eisenoxydgehalt des Braunsteins benachtheiligt nicht die Genauigkeit des Resultats, da Eisenoxyd von so verdünnter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Iodkalium nicht aufgenommen wird.

c) Es kann der Fall eintreten, dass ein in der vorgeschriebenen Weise auf seinen Gehalt an disponibeln Sauerstoff geprüfter Braunstein bei der Verwendung zur Chlorbereitung durch Erhitzen mit Salzsäure einen geringern Werth, d. h. eine geringere Ausbeute an Chlor ergiebt, als aus dem obigen Ergebnisse gefolgert werden musste. Dies kann aber, die Abwesenheit von organischen Einmengungen vorausgesetzt, nur darin seinen Grund haben, dass der fragliche Braunstein eisenoxydulhaltige Verbindungen, so Magneteisenstein, Eisenspath, eingemengt enthält, deren Eisenoxydul bei der Behandlung mit Salzsäure natürlicherweise einen Theil des Chlors absorbirt. Hat daher Braunsteinprüfung speciell zum Zwecke, dessen Wirksamkeit als freies Chlor lieferndes Material quantitativ kennen zu lernen, so erhitzt man unter Anwendung eines passenden Apparats (vgl. Fig. 107 S. 388) eine abgewogene Probe des fein zerriebenen Braunsteins mit Salzsäure, leitet das entwickelte Chlor in eine Lösung von Iodkalium in 3 Th. Wasser und bestimmt nachträglich die Menge des freigemachten Iods mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron in der unter b beschriebenen Weise (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie B. 8, S. 312 u. B. 9, S. 48). Oder man fängt das Chlor in eine klare Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure auf. Sobald aller Braunstein zersetzt ist, entfernt man den Aufschliessungsapparat vom Feuer, setzt an dessen Stelle den Recipienten auf das Drahtnetz, erhitzt den Inhalt bis zum

Kochen und fährt damit fort, bis alle überschüssige schwefelige Säure ausgetrieben ist. Der abgeschiedene schwefelsaure Baryt wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, dessen Gewicht bestimmt und durch Division desselben mit 3,28 die entsprechende Menge Chlor gefunden.

Der Braunstein dient, abgesehen von seiner Verwendung zur Gewinnung von Sauerstoffgas und von Chlor, theils unmittelbar, theils mittelbar auch als Material zur Darstellung anderweitiger Manganpräparate, so des schwefelsauren und kohlensauren Manganoxyduls, des Manganchlorürs und des als Reagens wichtigen übermangansauren Kali's.

Schwefelsaures Manganoxydul.

§ 299. 2. Schwefelsaures Manganoxydul ($MnO.SO^3$ = 75,5 oder $SO^4Mn$ = 151), auch Manganvitriol genannt (*Manganum sulfuricum*, *Sulfas manganosus*), wird bereitet, indem man eine beliebige Menge höchst fein gepulverten besten Braunsteins in einem hessischen Tiegel mit englischer Schwefelsäure zum dicken Brei anrührt und den Tiegel dann lose bedeckt in einem Windofen im Freien oder unter einer gut ziehenden Esse zwischen Kohlen sehr allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt und dabei so lange erhält, als noch weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Unter Austreibung von Sauerstoff entsteht schwefelsaures Manganoxydul, welches durch schwache Rothglühhitze nicht zersetzt wird (Unterschied von schwefelsaurem Eisenoxydul, welches unter solchen Verhältnissen unter Entweichen von schwefeliger Säure und rauchender Schwefelsäure in Eisenoxyd übergeht). Der erkaltete grauweisse Glührückstand wird gepulvert und in einem Porcellangefässe mit heissem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren damit digerirt. Man filtrirt nach einiger Zeit ein wenig ab und prüft mit Galläpfeltinctur. Ergiebt sich hierbei durch eine violette oder bläuliche Färbung das Vorhandensein von Eisenoxyd in Folge zu zeitig unterbrochenen Glühens, so fügt man zu dem noch unfiltrirten Auszug eine der Reaction angemessene Menge mit Wasser angerührten kohlensauren Manganoxyduls, oder, in dessen Ermangelung, Aetzbaryts, oder endlich, wenn auch dieses nicht vorhanden, ein wenig mit Wasser angerührten Aetzkalks, rührt wohl um und digerirt abermals eine Zeitlang, worauf man die Prüfung mit Galläpfeltinctur noch einmal wiederholt. Zeigt sich nun kein Eisengehalt mehr, so filtrirt man das Ganze und süsst das Ungelöste wohl aus. Das Filtrat wird hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Es darf nicht die geringste Färbung oder Trübung eintreten, gegenfalls (bei etwaigem Vorhandensein kleiner Spuren von Kupfer) muss das Ganze mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und darauf abermals filtrirt werden. Endlich wird die reine Lösung, welche eine blassröthliche Färbung zeigt, zunächst in einer Porcellanschaale durch Verdunsten in der Wärme concentrirt und darauf in einem zwischen 20—30° C. warmen Raume zur langsamen Verdunstung und Krystallisation hingestellt.

Dessen Eigenschaften.

Das schwefelsaure Manganoxydul bildet blassröthliche oder auch farblose Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, und zwar ist der Wassergehalt und daher auch die Krystallform verschieden je nach dem Temperaturverhältnisse, unter welchem die Krystallisation vor sich geht. Die Krystalle, welche unterhalb 6° C. entstehen, enthalten 7 Molec. Wasser und haben die Gestalt des Eisenvitriols. Die zwischen 7 und 20° C. sich bildenden Krystalle enthalten 5 Molec. Wasser und sind mit dem Kupfervitriol isomorph. Die zwischen 20 und 30° C. entstehenden Krystalle sind rhombische Prismen und enthalten 4 Molec. Wasser. Beim Erhitzen einer concentrirten Lösung scheidet sich wasserleeres Salz aus.

Erkennung und Prüfung.

Alle Arten von Krystallen sind übrigens in Wasser reichlich löslich (die bei 15° C. gesättigte Lösung enthält von letzterem Salze 37¼ % und hat ein specif. Gew. = 1,4514), nicht in Weingeist, und an den die Manganoxydulsalze und die Schwefelsäuresalze im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen (vgl. S. 604) leicht erkenntlich. Die Reinheit geht aus dem indifferenten Verhalten der Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser und Gallustinctur hinreichend hervor. Wird eine verdünnte Lösung des Salzes mit Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, erwärmt und filtrirt, so darf auch dieses Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden — eine weisse Trübung würde auf Zinkgehalt hinweisen.

§ 300. 3. Kohlensaures Manganoxydul (*Manganum carbonicum, Carbonas manganosus*) wird gewonnen durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul in der 10fachen Menge Wasser mittelst einer filtrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder zweifach-kohlensaurem Kali, welche man unter Umrühren bis zur schwachalkalischen Reaction zufügt. Man lässt den weissen Niederschlag absetzen, giesst zunächst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt dann den Niederschlag auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, süsst mit frisch gekochtem destillirten Wasser aus und lässt endlich in gelinder Wärme, am besten auf Thonplatten (Dachziegeln), trocken werden, währenddem die Farbe durch Bildung von etwas Oxyd einen Stich in das Bräunliche annimmt. Das Präparat ist wesentlich $5MnOCO^2,MnOHO$. Wird es bei Luftzutritt bis zu 150° C. erhitzt, so geht das Manganoxydulhydrat in Manganoxydhydrat über, während die kohlensaure Verbindung unzersetzt bleibt, und das Präparat wird dunkelbraun; bei 200—300° C. wird es dunkelschwarz und zum grossen Theil in Manganhyperoxyd übergeführt. Kohlensaures Manganoxydul.

Das kohlensaure Manganoxydul löst sich unter Austreibung der Kohlensäure und Zurücklassung von etwas Oxyd in concentrirtem Essig, und die Auflösung liefert beim Verdunsten und Erkalten blassröthliche tafelförmige oder schuppige Krystalle von essigsaurem Manganoxydul (*Manganum aceticum*) = MnOAc4HO, welche an der Luft unveränderlich sind, sich in 3½ Th. Wasser und auch in Weingeist lösen. In ähnlicher Weise kann auch das baldriansaure Manganoxydul (*Manganum valerianicum*) dargestellt werden, welches ebenfalls in Wasser sehr löslich ist und in tafelförmige Krystalle krystallisirt. Essigsaures und baldriansaures Manganoxydul.

§ 301. 4. Manganchlorür (MnCl = 63 oder $MnCl^2$ = 126) oder Chlormangan (*Manganum chloratum s. muriaticum, Chloretum manganosum*) erhält man behufs arzneilicher Anwendung am schnellsten und sogleich rein durch Eintragen von kohlensaurem Manganoxydul in officinelle Chlorwasserstoffsäure, welche man vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt hat, so lange als noch Aufbrausen stattfindet, worauf man gelinde erwärmt und von dem ungelöst gebliebenen Manganoxyd abfiltrirt. Das Filtrat ist fast farblos und zeigt nur einen schwachen Stich in das Rosenrothe. — Man kann auch höchst fein gepulverten krystallisirten Braunstein mit seinem gleichen Gewichte krystallisirten Salmiaks mischen und das Gemisch in einem lose bedeckten hessischen Tiegel im Freien oder unter einer gut ziehenden Esse zwischen glühenden Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzen und dabei so lange erhalten, als noch ammoniakalische Dämpfe entweichen. Hierbei wird das oxydirte Mangan durch den Wasserstoff des Ammoniums reducirt, und das Mangan nimmt anstatt dessen das Chlor aus dem Chlorammonium auf, während ein Gemenge von Stickgas, Ammoniakgas und Wasserdampf entweicht. Der Braunstein muss höchst fein gepulvert angewandt werden, damit die Berührungspunkte zwischen diesem und dem Chlorammonium möglichst vervielfältigt werden und von letzterem möglichst wenig unzersetzt entweiche. Die Anwendung von krystallisirtem Braunstein ist nothwendig, damit das Präparat, in Folge des nicht seltenen Gehalts des käuflichen gemahlenen Braunsteins an kohlensauren Erden, nicht mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum verunreinigt werde. Will man aber demungeachtet gemahlenen Braunstein des Handels anwenden, weil besserer nicht vorliegt, so muss derselbe, nachdem das feinste Pulver davon abgesiebt worden, vorher mit stark verdünnter Salpetersäure eine Zeitlang digerirt werden, um eben die in letzterer löslichen fremden Einmengungen zu entfernen, dann ausgesüsst, wieder getrocknet, mit höchstens dem halben Gewichte Salmiak gemischt und mit dem Gemisch die obige Procedur vorgenommen werden. Der in dem einen oder dem andern Falle gewonnene grauweisse Glührückstand wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen, zerrieben und mit heissem Wasser unter öfterem Umrühren digerirt. Nach längerer Zeit wird eine kleine Portion abfiltrirt, mit einer Lösung von reinem Salmiak, darauf mit etwas Salmiakgeist und endlich mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt. Erscheint der hier zuletzt eintretende Niederschlag rein fleischfarben, so ist die filtrirte Lösung eisen- und kupferfrei, wo nicht, so muss das Gemisch vor der Filtration mit etwas mit Wasser angerührtem kohlensauren Manganoxydul digerirt, dann die Prüfung nochmals wiederholt werden. Sobald sich nun das Eisen als vollkommen ausgefällt ergiebt, wird das Ganze filtrirt und der Rückstand wohl ausgesüsst. Das Filtrat erscheint Manganchlorür.

auch hier fast farblos mit nur einem schwachen Stich in das Röthliche. — Auch die bei Behandlung von krystallisirtem Braunstein mit Salzsäure, behufs Erzeugung von Chlor, gewonnene Flüssigkeit kann zur Herstellung von Manganchlorür benutzt werden. Dieselbe wird zu diesem Zwecke zunächst in einer Porcellanschaale zur Trockene abgedampft, der Rückstand dann in einem hessischen Tiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt, eine Zeit lang dabei erhalten, nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen u. s. w.

Eigenschaften des Manganchlorürs.

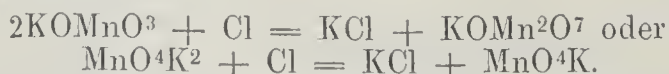
Wird die auf die eine oder die andere Weise gewonnene reine Lösung von Manganchlorür an einem mässig warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt letzteres in Gestalt von dicken länglichen vierseitigen Tafeln von blassröthlicher Farbe aus, welche 4 Molec. Wasser (36,4 %) enthalten; bei mässiger Wärme, zuletzt unter Umrühren, eingedampft, erscheint es als ein blassrosenrothes krümeliges Salzpulver mit nur 12—15 % Wasser. Wird es längere Zeit über $100^0$ erhitzt, so verliert es alles Wasser, kommt endlich in der Rothglühhitze in feurigflüssigen Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse von krystallinisch-blätterigem Gefüge; es ist nicht flüchtig, in Wasser und Weingeist sehr löslich.

Erkennung und Prüfung.

Rücksichtlich seiner Identität ist das Manganchlorür theils am äussern Ansehen, theils an den die Manganoxydulsalze und löslichen Chlormetalle überhaupt charakterisirenden Reactionen leicht erkenntlich. Die Reinheit ergiebt sich aus dem indifferenten Verhalten der wässerigen Lösung gegen Gallustinctur, Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und starken Weingeist. Wird ferner etwas von der wässerigen Lösung in einem verschliessbaren Gefässe zunächst mit Salmiaklösung, darauf mit etwas Aetzammoniak und endlich mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, das Ganze geschüttelt, wohl verschlossen eine Zeitlang sich selbst überlassen, dann filtrirt, so darf das Filtrat, sofern es nun bei nochmaligem Zusatze einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit ungetrübt bleibt, durch Zusatz von aufgelöstem kohlensauren Natron keine weitere Trübung erleiden.

Darstellung von übermangansaurem Kali.

§ 302. 5. Uebermangansaures Kali (*Kali hypermanganicum*) = $KOMn^2O^7$ oder $MnO^4K$ = 158. Dieses Salz welches in neuerer Zeit in der analytischen Chemie eine grosse Bedeutung erlangt hat, kann folgendermaassen bereitet werden: Zwanzig Gewichtsth. Aetzkaliflüssigkeit von 1,34 spec. Gew. werden in einem eisernen Kessel bis auf ungefähr den dritten Theil eingekocht, darauf eine Mischung aus 4 Th. sehr fein gepulvertem Manganhyperoxyd und 3½ Th. chlorsaurem Kali eingerührt und die Mischung unter fortdauerndem Umrühren bis zur staubigen Trockene verdunstet. Die trockene Masse wird hierauf in einem hessischen Tiegel allmälig bis nahe zum Rothglühen erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, eine Schmelzung aber vermieden, die etwas weiche Masse aber noch heiss aus dem Tiegel genommen, welcher sogleich zur Erhitzung einer neuen Portion des Gemenges noch einmal dienen kann. Die trockene Masse, im Wesentlichen aus Chlorkalium und mangansaurem Kali bestehend, wird zerrieben, in einen Setzkolben, worin die gleiche Gewichtsmenge Wasser enthalten ist, eingetragen und durch einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch ebensoviel Wasser hinzu und lässt unter häufigem Umschütteln so lange Chlorgas einströmen, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser und lässt die geklärte und durch grobes Glaspulver filtrirte Lösung bis auf ungefähr ⅕ ihres Volums verdampfen, worauf beim Erkalten das übermangansaure Kali zum grössten Theile anschiesst. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. — Der Vorgang bei dieser Ueberführung des mangansauren Kalis in übermangansaures Salz (Staedeler) wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:



$$2KOMnO^3 + Cl = KCl + KOMn^2O^7 \text{ oder}$$
$$MnO^4K^2 + Cl = KCl + MnO^4K.$$

Wesentlich hat man darauf zu sehen, dass das als Reagens anzuwendende Präparat frei von Chlorkalium sei, was leicht beim Kochen einer Probe desselben mit verdünnter Schwefelsäure erkannt werden kann — es darf dabei kein Chlor auftreten (Biltz a. a. O. S. 171).

Das übermangansaure Kali bildet metallglänzende, dunkelpurpurfarbene, nadelförmige Krystalle (2gliederig) von so dunkeler Färbung, dass sie fast schwarz erscheinen; sie sind in 16 Th. Wasser von 15° C. Temperatur löslich, die Lösung erscheint hochpurpurroth gefärbt, die verdünnte Lösung hat eine prachtvolle rothe Farbe mit einem Stich in das Violette. Das Färbungsvermögen ist überhaupt ausserordentlich stark. Desoxydirende Substanzen bewirken mehr oder weniger schnell eine Entfärbung, so besonders schwefelige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure (nicht aber Essigsäure), Eisenoxydul-, Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalze. Die Entfärbung durch Eisenoxydulsalz, dessen Lösung zuvor mit einem Uebermaass von freier Säure versetzt worden, geschieht augenblicklich, die farblose Mischung enthält nun Manganoxydul und Eisenoxyd ($Mn^2O^7 + 10FeO = 5Fe^2O^3 + 2MnO$) in der zugesetzten Säure gelöst. Das Entfärbungsvermögen der Eisenoxydullösung steht in genauem Verhältnisse zu dem Gehalt der Lösung des übermangansauren Kalis an diesem Salze und umgekehrt. Hierauf beruht die Anwendung einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zur Bestimmung des Eisengehaltes irgend einer eisenoxydulhaltigen Flüssigkeit, welche ausser dem Eisenoxydul keine anderweitigen desoxydirenden Substanzen enthält. Eigenschaften des übermangansauren Kalis.

Zur Titrirung der Lösung des übermangansauren Salzes kann man sich des durch Fällung mit Weingeist gewonnenen krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls bedienen, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $FeOSO^37HO = 139$ entspricht, wovon also 4964 Milligrm. (= 4,964 Grm.) 1000 Milligrm. = 1 Grm. Eisen im Zustande von Oxydul enthalten (denn 28000 : 139000 = 1000 : 4964), folglich 565,7 Milligrm. (= 0,5657 Grm.) übermangansaures Kali zu entfärben vermögen, denn 10 Fe (= 280) : $KOMn^2O^7$ (= 158,0) = 1 : 0,5657. Löst man somit 4,964, oder in runder Zahl 5 Grm. von dem Eisensalz in so viel Wasser, wozu man einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, dass das Volum des Ganzen 100 K.-C. beträgt, so entspricht jeder Kub.-Cent. von der Lösung 10 Milligrm. Eisen. Titrirte Lösung von übermangansaurem Kali.

Soll nun eine Lösung von übermangansaurem Kali titrirt werden, so misst man 10 K.-C. von der Lösung des Eisensalzes ab, giesst in eine grössere Flasche, wäscht den Messcylinder mit zwei- oder dreimal so viel Wasser aus, verdünnt noch mehr mit Wasser, so dass das Ganze ungefähr 100 K.-C. betrage, fügt etwas reine Schwefelsäure zu und giesst aus einer in 1/5 oder 1/10 K.-C. getheilten Bürette von der Lösung des übermangansauren Kalis so lange hinzu, bis die Mischung eine beim Umschwenken und Schütteln nicht alsbald verschwindende röthliche Färbung annimmt, und liest dann ab, wie viel von der rothen Flüssigkeit verbraucht worden. Diese Menge entspricht 0,1 Grm. oder 100 Milligrm. Eisen. Es ist am zweckmässigsten, die rothe Flüssigkeit von solcher Concentration zu haben, dass 16—20 K.-C. derselben 10 K. C. von der Eisenlösung entsprechen. Ergiebt sich daher bei der Titrirung, dass die rothe Flüssigkeit bedeutend stärker ist, so verdünnt man dieselbe mit einer angemessenen Menge Wasser und titrirt der Sicherheit wegen von Neuem. Die Lösung hält sich in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche ziemlich lange unverändert, muss aber doch von Zeit zu Zeit revidirt werden. (Bei allen diesen Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe für Mn, Fe, S und O beibehalten.)

## 41. Eisen.

Fe = 28 oder 56.

§ 303. Das Eisen, *Ferrum* (*Mars*), wohl das nützlichste aller Metalle, ist schon in den frühesten Zeiten bekannt gewesen, obwohl es äusserst selten gediegen, d. h. ausser Verbindung mit nichtmetallischen Stoffen, vorkommt, ausser im Meteoreisen, welches nicht irdischen Ursprungs ist. Im oxydirten und geschwefelten Zustande dagegen gehört das Eisen zu den im Mineralreiche verbreitetsten Substanzen, auch macht es einen normalen Bestandtheil des Blutes der Menschen und aller rothblütigen Thiere aus. Vorkommen des Eisens.

Die Erze, aus welchen Eisen dargestellt wird, sind ausschliesslich Sauerstoffverbindungen, nämlich: Magneteisenstein (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Rotheisenstein (Eisenoxyd), Spatheisenstein

(kohlensaures Eisenoxydul), Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat), Thoneisenstein (ein Gemenge von Spatheisenstein, Eisenoxydhydrat und Thon), Bohnerz (kieselsaures Eisenoxydul mit mehr oder weniger Eisenoxydhydrat), Raseneisenstein oder Sumpferz (phosphorsäurehaltiger thoniger oder kalkiger Brauneisenstein). Diese Erze werden zuerst geröstet, um Wasser und Kohlensäure auszutreiben, dann zerkleinert und mit Kohlen und passenden aus Quarz oder Kalk, je nach der Art der den Erzen beigemengten Gangart, bestehenden Zuschlägen gemengt in eigenthümlich construirten Oefen, sogenannten Hohöfen, dem Reductionsprocesse unterworfen. Das desoxydirte Eisen verbindet sich bei diesem Processe mit Kohlenstoff, wird dadurch leichtflüssig, sammelt sich daher auf dem unteren Theile des Ofens unter den Schlacken an und wird nebst diesen von Zeit zu Zeit abgelassen.

Gewinnung des Eisens.

Roheisen.

Das so erhaltene Eisen heisst nun Roheisen oder Gusseisen, enthält nebst geringen Mengen von Kiesel, Alumium und Mangan bis gegen 5 % Kohlenstoff und ist dadurch leicht schmelzbar (1250° C.), aber spröde. Um es hämmerbar zu machen, wird es in Flammöfen unter Zutritt von Luft aus starken Gebläsen und fortdauerndem Durcharbeiten umgeschmolzen, gepuddelt, gefrischt, bis es in Folge theilweiser Oxydation und Verschlackung der genannten Gemengtheile zähflüssig geworden ist, dann durch Brechstangen in Klumpen zertheilt, diese wieder in Stücke zerhauen, durch Hämmern und Walzen von den eingeschlossenen Schlacken befreit, ausgereckt und endlich in Stäbe (Stabeisen) oder flache Tafeln (Bandeisen) in der Hitze ausgeschmiedet.

Schmiedeeisen.

Das so zubereitete Eisen heisst nun Frischeisen, Puddeleisen, Schmiedeeisen; es enthält immer noch gegen $1/4$ bis $1/2$ % Kohlenstoff und kleine Mengen anderer Beimischungen, von denen manche, z. B. Mangan, der Güte des Eisens keinen Eintrag thun, andere dagegen, z. B. Schwefel, Phosphor, Kupfer, demselben verschiedene Untugenden (Roth-, Kalt- und Rohbrüchigkeit) ertheilen. Gutes Stabeisen besitzt ein specif. Gew. im Mittel = 7,7, ist grauweiss, von körnig-zackigem Gefüge und hackigem Bruch. Es ist sehr strengflüssig, lässt sich aber in schwacher Weissglühhitze schweissen, d. h. getrennte Stücke lassen sich durch Hämmern vereinigen, gleichsam zusammenkneten; wird bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze vom Magnete angezogen und dann durch Induction selbst magnetisch, aber nur vorübergehend, d. h. so lange, als es sich innerhalb der magnetischen Sphäre des letzteren befindet. Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, welches bezüglich des Kohlenstoffgehalts zwischen Stabeisen und Gusseisen mitteninne steht, 1 bis 1,2 % Kohlenstoff enthält und durch diesen grösseren Kohlenstoffgehalt weit härter ist als Stabeisen, aber weit weniger spröde als Gusseisen, zwar schwieriger magnetisch wird, dann aber den magnetischen Zustand dauernd beibehält. — Kohlenstofffreies Eisen erhält man durch Zusammenschmelzen von 4 Th. gefeiltem guten Stabeissen mit 1 Th. Eisenoxyd bei stärkstem Gebläsefeuer im Sefström'schen Ofen. Durch den Sauerstoff des Oxyds werden die verbrennlichen Einmengungen des Eisens verbrannt. Man erhält einen sogenannten König (Regulus) von fast silberweisser Farbe, schuppigem, muscheligem, zuweilen krystallinischem Bruch, eine ausgezeichnete Politur annehmend, weicher als Stabeisen, aber ausserordentlich zähe, spec. Gew. = 7,84.

Stahl.

Reines Eisen.

Verhalten gegen Luft, Wasser und Säuren.

Das compacte Eisen oxydirt sich nicht in trockener Luft und auch nicht in luftfreiem Wasser, wohl aber in feuchter Luft und lufthaltigem Wasser, zersetzt nicht das Wasser bei dessen Siedpunkt, wohl aber bei beginnender Glühhitze und in der Kälte bei Gegenwart einer Säure, und zwar auch der schwächsten; es wird Wasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig in gewissen Fällen auch Ammoniak erzeugt. Gehört die Säure zu denen, welche mit oxydirtem Eisen lösliche Salze erzeugen, so geht das neue Product in das Wasser, womit die Säure verdünnt war, über, doch findet auch bei Uebermaass an Säure die Auflösung niemals vollständig statt, immer bleibt ein kohliger Rückstand, auch ist das auftretende Wasserstoffgas durch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffgas, wohl auch Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoffgas verunreinigt, riecht daher unangenehm und brennt mit mehr oder weniger farbiger Flamme. Verdünnte Salpeteräure löst Eisen in der Kälte fast ohne alle Gasentwickelung auf, es entsteht salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammon, nämlich: $8Fe + 4HO + 10(NO^5 + Aq.) = 8FeONO^5 + NH^4O NO^5 + Aq.$; bei Erwärmung entsteht salpetersaures Eisenoxyd und Stickoxyd $= 2Fe + 4(NO^5 + Aq.) = (Fe^2O^3 3NO^5) + NO^2$. Bei einer Temperatur von etwa 230⁰ erlangt das Eisen die Eigenschaft, sich auf Kosten atmosphärischen Sauerstoffs oberflächlich zu oxydiren. Seine polirte Oberfläche überzieht sich mit einer äusserst dünnen Haut von Oxyd, welche bei steigender Temperatur an Dicke zunimmt, wodurch die verschiedenen sogenannten Anlauffarben des Stahls entstehen. In starker Weissglühhitze verbrennt Eisen unter heftigem Funkensprühen zu Oxydul-Oxyd.

Verhalten in der Hitze.

Eisensauerstoffverbindungen.

§ 304. Eisen geht mit Sauerstoff drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich: Eisenoxydul $= FeO$, Eisenoxyd $= Fe^2O^3$ und Eisensäure $= FeO^3$. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, für sich aber nicht isolirbar, sondern nur in Verbindung mit Eisenoxyd als Eisenoxyduloxyd oder in Verbindung mit Säuren im Zustande von Eisenoxydulsalzen bekannt. Auch die Eisensäure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Eisensaures Kali, z. B., entsteht am positiven Pole, wenn man vermittelst Gusseisens den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet, ferner wenn man ein Gemeng von Eisenoxydhydrat und concentrirter Kalilauge mit Chlorgas sättigt. Die Lösung im Wasser hat eine tief weinrothe Farbe, unterliegt aber sehr bald der Zersetzung (vgl. ausserdem: Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1869. S. 239).

Eisenoxydulsalze.

Die Eisenoxydulsalze (*Sales ferrosi*), ebenso wie die entsprechenden Haloidsalze, sind im wasserleeren Zustande meistens weiss, im gewässerten Zustande bläulichgrün, verlieren beim Glühen bei Luftabschluss die Säure, wenn diese verflüchtigbar oder durch Hitze zerstörbar ist, und es bleibt, je nach der Säure, entweder Eisenoxyd (Schwefelsäure, Salpetersäure), oder Eisenoxyduloxyd (Kohlensäure), oder metallisches und Kohlenstoffeisen (organische Säuren) zurück. Sie entziehen im wässerigen Zustande der Luft und manchen Metalloxyden Sauerstoff, und das Eisenoxydulsalz verwandelt sich in Oxydsalz; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd, dessen Sättigungscapacität in geradem Verhältnisse zum vermehrten Sauerstoffgehalte grösser ist als die des Oxyduls, aufgelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbes oder braunes basisches Salz nieder. Die Gegenwart von freier Säure in der Lösung des Eisenoxydulsalzes verlangsamt die Sauerstoffabsorption aus der Luft in hohem Grade. Die Eisenoxydulsalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich; die unlöslichen werden durch freie Säuren, besonders Chlorwasserstoffsäure, gelöst. Die wässerige Lösung der in Wasser lös-

lichen Eisenoxydulsalze und ebenso der den Oxydulsalzen entsprechenden Haloidsalze ist nur wenig bläulichgrün gefärbt, besitzt einen herbsüsslichen tintenhaften Geschmack, wird durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollständig oder auch gar nicht gefällt, letzteres jedenfalls bei vorwaltender Säure (Unterschied von Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen), vollständig aber durch Schwefelammonium; der schwarze Niederschlag (hydratisches Schwefeleisen) ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich, aber sehr leicht zersetzbar und löslich durch Salzsäure, selbst verdünnte (Unterschied von Schwefelkobalt und Schwefelnickel). Wenn eine Flüssigkeit nur eine sehr geringe Spur eines Eisensalzes enthält, so färbt sie sich durch Schwefelammonium nur grün, und erst allmälig setzen sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. Säurefreies Kali fällt weisses Eisenoxydulhydrat, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sehr bald bläulichgrau, schmutziggrün, dann, zu Eisenoxydhydrat werdend, rostbraun sich färbt. Kohlensaures Kali, ebenso kohlensaures Natron, veranlasst ebenfalls anfangs unter Freiwerden eines Theils Kohlensäure einen weissen Niederschlag (wasserhaltiges basisches kohlensaures Eisenoxydul), welcher an der Luft ähnliche Farbenveränderungen erleidet, wie der vorhergehende, nur langsamer, indem er ebenfalls allmälig in Eisenoxydhydrat übergeht. Wird die Fällung in der Siedehitze ausgeführt durch langsames Eintragen der Eisenlösung in die heisse alkalische Flüssigkeit, so erscheint der Niederschlag schliesslich mehr schwarzbraun und besteht zum Theil aus hydratischem Eisenoxyduloxyd, hält aber einen Theil des kohlensauren Alkalis hartnäckig zurück. — Hat man die Eisenoxydullösung vor dem Zusatze des Alkalis mit einem Uebermaasse von Blausäure versetzt, so entsteht bei nachherigem Zusatze des Alkalis anfangs ein rothbrauner Niederschlag, welcher bei weiterem Zusatze von Alkali verschwindet; die Lösung enthält nun Kalium-Eisencyanür, und wird durch Schwefelammonium nicht mehr gefällt. Aetzammoniak fällt die Eisenoxydulsalze nur unvollständig, hat man aber vorher das Oxydul auf geeignete Weise (Erhitzen mit Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali) in Oxyd übergeführt, so findet die Fällung vollständig statt, auch wird der Niederschlag, Eisenoxydhydrat, weder durch einen Ueberschuss von Ammoniak (Unterschied von Zink, Kobalt, Nickel), noch durch kohlensaures Ammon (Unterschied von Uran) gelöst. Nicht minder wird aber auch aus derselben oxydirten Lösung nach vorgängiger genauer Neutralisation mit Aetzammoniak durch neutrales bernsteinsaures Alkali alles Eisenoxyd als bernsteinsaures Salz gefällt (Unterschied von Mangan). — Gelbes Blutlaugensalz giebt in Lösungen von Eisenoxydulsalzen einen blassbläulichen, rothes Blutlaugensalz einen tiefblauen Niederschlag, und zwar letzteres auch bei sehr grosser Verdünnung. Galläpfeltinctur und ebenso Gerbsäurelösung färben und fällen nicht die Eisenoxydullösung bei Abwesenheit von Oxyd; aber an der Luft färbt sich das Gemisch allmälig violettschwarz.

*Verhalten der Eisenoxydulsalze gegen Reagentien.*

*Eisenoxyd.*

§ 305. Das Eisenoxyd ist ein amphoterisches Oxyd, d. h. es verhält sich gegen Säuren als Base, gegen Basen als Säure (vgl. S. 623). 1 Molec. Eisenoxyd braucht, da es 3 At. Sauerstoff enthält, 3 Molec. 1 bas. Säure zur Bildung normaler Eisenoxydsalze. Die Eisenoxydsalze (*Sales ferrici*) sind im entwässerten Zustande meistens weiss, die wasserhaltigen und die basischen sind meistens braun (die Doppelsalze aus oxalsaurem Alkali und oxalsaurem Eisenoxyd sind ausnahmsweise grün) und schmecken, wenn sie löslich sind, sehr tintenhaft und viel schrumpfender als die Oxydulsalze. Sie verlieren beim Glühen die Säure, wenn diese verflüchtigbar ist. Die wässerige Lösung der im Wasser löslichen Eisenoxydsalze und ebenso der entsprechenden Haloidsalze ist mehrentheils röthlichgelb gefärbt, wird beim Erwärmen dunkler, in Folge von Zersetzung und Bildung von basischem Salze, beim Erkalten tritt die ursprüngliche blässere Farbe wieder ein; sie reagirt stark sauer, wird durch Schwefelwasserstoff milchweiss getrübt durch sich abscheidenden Schwefel, welcher von der Zersetzung des Reagens herrührt, dessen Wasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, das in der Auflösung zurückbleibt. Schwefelammonium fällt alles Eisen als schwarzes Schwefeleisen nieder, nicht flüchtige organische Substanzen sind hierbei ohne Einfluss. Aetzende und kohlensaure, bernstein- und benzoësaure Alkalien fällen bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Stoffe das Eisenoxyd vollständig aus, erstere als Oxydhydrate, letztere als basische Salze und nur aus vollkommen neutraler oder schwachbasischer Lösung;

Verhalten der Eisenoxydsalze gegen Reagentien.

versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in der Kälte vorsichtig mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit keine freie Säure mehr enthält, aber noch vollkommen klar erscheint, fügt alsdann essigsaures Natron hinzu und erhitzt eine kurze Weile bis zum Sieden, so wird alles Eisen als basisch-essigsaures Eisenoxyd abgeschieden. Kohlensaure alkalische Erden, kohlensaures Manganoxydul, Zink- und Kupferoxyd mit eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kalt digerirt, bewirken ebenfalls eine vollständige Fällung des Eisenoxyds, während das etwa gleichzeitig vorhandene Eisenoxydul in Lösung bleibt. — Wird zu Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung viel Blausäure und dann Kalilösung zugefügt, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher bei weiterem Zusatz von Kali zum grossen Theile gelöst wird; die Lösung enthält Kalium-Eisencyanid und wird durch Schwefelammonium nicht gefällt. Gelbes Blutlaugensalz färbt und fällt die Eisenoxydlösung auch bei sehr grosser Verdünnung tiefblau, nicht aber rothes Blutlaugensalz. — Gallustinctur und Gerbsäurelösung färben und fällen dieselbe auch bei sehr grosser Verdünnung blauschwarz, doch darf kein Uebermaass von freier Säure vorhanden sein. — Rhodankalium färbt auch sehr verdünnte Eisenoxydlösung blutroth; freie Mineralsäure hindert die Reaction nicht. Eine Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron färbt Eisenoxyd- und Eisenchloridlösung vorübergehend violettroth. Hat man die Eisenlösung vorher auf 20° oder höchstens 25° C. erwärmt, so tritt die Entfärbung sehr schnell ein. Die Mischung enthält nun Eisenchlorür oder Eisenoxydulsalz, Chlornatrium oder Natronsalz und tetrathionsaures Natron, nämlich:



a) $Fe^2Cl^3 + 2(NaO\,S^2O^2\,5HO) = 2FeCl + NaCl + NaO\,S^4O^5$;



b) $Fe^2O^3 3SO^3 + 2(NaO\,S^2O^2\,5HO) = 2FeOSO^3 + NaOSO^3 + NaO\,S^4O^5$.

Man hat auf dieses Verhalten eine volumetrische quantitative Bestimmung des Eisens gegründet (vgl. Erdmann's Journal. B. 84, S. 339 u. Zeitschrift für anal. Chemie B. 6, S. 129 u. ff.).

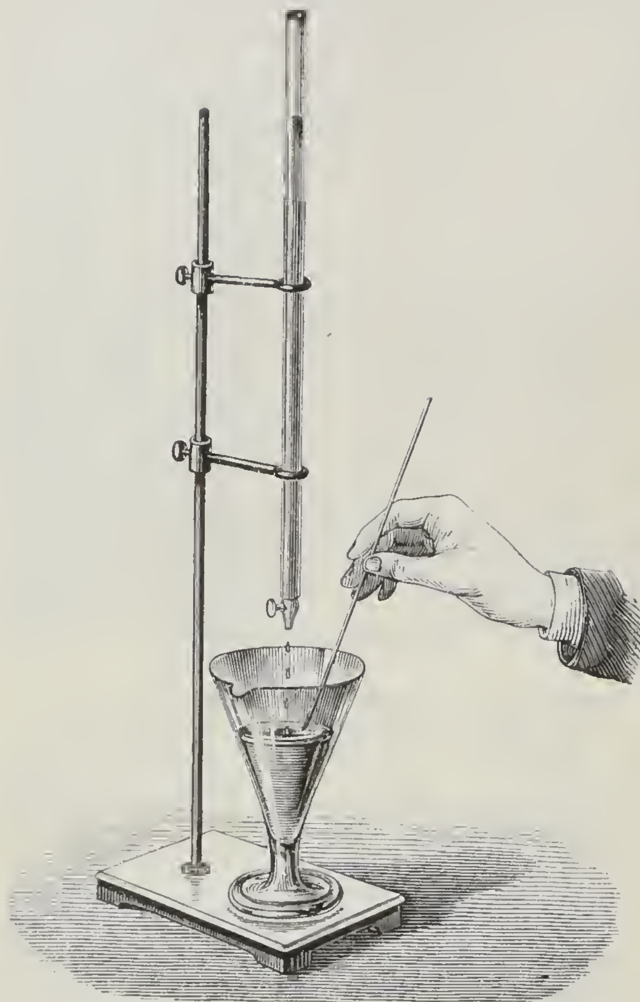
Verhalten der Eisenverbindungen vor dem Löthrohre.

Charakteristisch ist ausserdem noch für die Erkennung der Sauerstoffeisenverbindungen im Allgemeinen deren Verhalten gegen Glasflüsse vor dem Löthrohre. Wenn sie in geringer Menge in Borax auf Platindraht aufgelöst werden, so ertheilen sie demselben in der äussern Flamme warm eine gelbe Farbe, kalt wird das Glas farblos. Bei einem grösseren Zusatze wird das warme Glas roth und unter der Abkühlung gelb, und bei einem noch grösseren Zusatze warm dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb. In der innern Flamme wird das Glas bouteillengrün, bei einem Zusatze von Zinn vitriolgrün. Mit Phosphorsalz wird das Salz von einem mässigen Zusatze in der äussern Flamme gelblichroth, unter der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich und endlich farblos. Bei einem sehr grossen Zusatze erscheint das Glas in der äussern Flamme warm dunkelroth, unter der Abkühlung braunroth, dann schmutziggrün, und, ganz erkaltet, bräunlichroth. In der innern Flamme wird von einem geringen Zusatze die Phosphorsalzperle fast gar nicht verändert; von einem grössern erscheint sie in der Wärme roth und nach dem völligen Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos.

Quantitative Bestimmung des Eisens.

§ 306. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht in der Form von Eisenoxyd, dessen Gewicht durch 1,428 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge reines Eisen giebt. Ausserdem bedient man sich auch sehr häufig zur quantitativen Bestimmung des Eisens, besonders in Eisenerzen, deren Eisengehalt allein man zu kennen wünscht, einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (vgl. S. 611). In allen Fällen muss aber hier das Eisen in den Zustand von Eisenchlorür oder besser schwefelsaurem Eisenoxydul übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wird die Eisenverbindung mittelst Chlorwasserstoffsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure in den flüssigen Zustand gebracht, indem man eine gewogene Menge (0,3—0,5 Grm.) davon im höchst fein gepulverten Zustande in einem Setzkölbchen mit der Säure übergiesst und im Sandbade oder über der Weingeistlampe bis zur vollständigen Aufschliessung erhitzt, was man daran ersieht, dass entweder alles Pulver verschwunden ist, oder die ausgeschiedene Gangart weiss erscheint. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt in ein zweites Kölbchen, süsst das Filter vollständig aus (d. h. bis das Abfliessende Lackmuspapier

Fig. 122.



nicht mehr röthet) setzt noch etwas Säure zu, darauf etwas gekörntes eisenfreies Zink und erwärmt. Indem Zink unter Wasserstoffentwickelung aufgenommen wird, wird die Flüssigkeit allmälig farblos. Sobald die Reduction vollendet ist, was man am besten mittelst Rhodankaliumpapiers (vgl. S. 522) ermittelt, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, lässt absetzen, giesst vom ungelösten Zink ab, spült letzteres wiederholt mit Wasser aus, bis die gesammte Flüssigkeit 300 bis 400 K.-C. beträgt, fügt noch etwas Säure zu und prüft (Fig. 122) endlich mittelst der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Die Reduction kann übrigens, anstatt durch Zink, auch durch schwefelige Säure oder schwefeligsaures Natron ausgeführt werden, nur muss man in solchem Falle den Ueberschuss an schwefeliger Säure nachträglich durch Aufkochen entfernen. — Die volumetrische Bestimmung mittelst unterschwefeligsauren Natrons (vgl. S. 615) wird unmittelbar mit der Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung vorgenommen, ist also insofern bequemer.

*Ferrum pulveratum.*

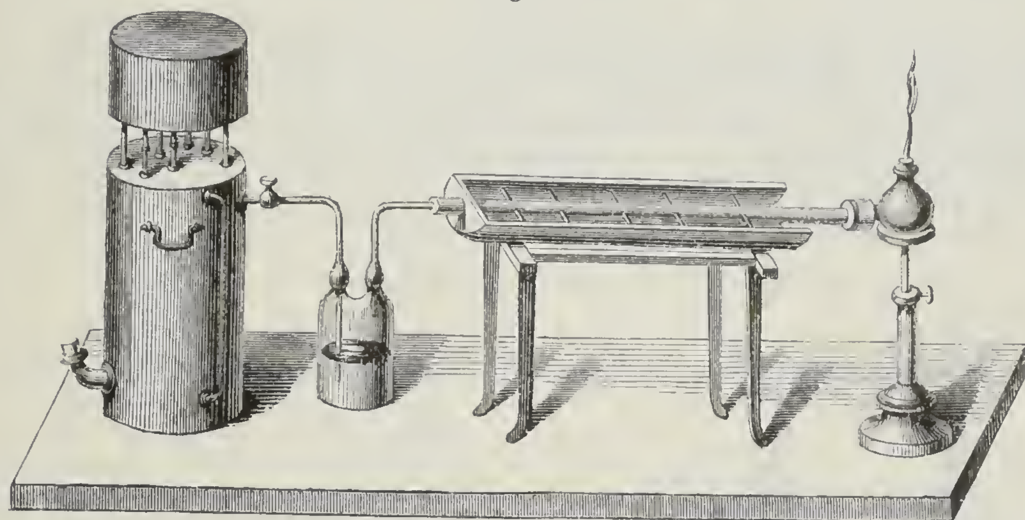
§ 307. Das metallische Eisen wird in pharmaceutischen Laboratorien in der Form von Eisenfeile (*Ferrum limatum, Limatura Martis*) und in den Officinen als höchst feines Pulver (*Ferrum pulveratum, Limatura Martis praeparata, Alcohol Martis*) unmittelbar als Arzneimittel angewandt und zu diesem Zwecke durch Stossen von blanker Eisenfeile in einem eisernen Mörser und Beuteln oder auf anderweitigem mechanischem Wege in das feinste Pulver verwandelt. Da nun aber das Eisen als solches nicht resorbirt werden kann, sondern nur nach vorgängiger Oxydation, welche stets von einer Entwickelung von Wasserstoffgas begleitet ist, dieses aber bei Anwendung des vorerwähnten Eisens, welches immer grössere oder geringere Spuren von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und wohl auch Arsen enthält, in Folge dieser genannten fremden Gemengtheile durch geringe Mengen von Kohlenwasserstoff, Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas und wohl auch Arsenwasserstoffgas verunreinigt ist, daher auch widerlich riecht, so ist die innere Anwendung solchen Eisenpulvers immer von einem sehr unangenehmen Aufstossen begleitet. Um dem zu entgehen, ist in neuerer Zeit das durch Reduction von erhitztem reinen Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgases gewonnene höchst fein zertheilte Eisen anstatt des durch mechanische Mittel bereiteten Eisenpulvers zur arzneilichen Anwendung in Vorschlag gebracht worden (*Ferrum divisum Hydrogenio paratum*).*) Man kann sich zur Ausführung dieser Operation der in Fig. 123 dargestellten Vorrichtung bedienen.

Eisenpulver durch Reduction gewonnen.

*) Da das Eisen, wie oben erwähnt, nur nach vorgängiger Oxydation vom Organismus resorbirt werden kann, so dürfte es wohl am rationellsten sein, überhaupt von der Anwendung metallischen Eisens als Arzneimittel abzusehen und, wo es indicirt ist, demselben ein zweckmässig bereitetes Eisenmohr zu substituiren. Die oben berührten Uebelstände würden dadurch mit weniger Kosten und viel vollständiger beseitigt sein, als durch die Anwendung von reducirtem Eisen.

Das aus dem Gasreservoir ausströmende Wasserstoffgas tritt zuerst in eine doppelt tubulirte Flasche ein, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, und aus dieser in das mit reinem wasserleeren Eisenoxyd beschickte Rohr, welches am an-

Fig. 123.



Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas.

dern Ende mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden ist, worin das erzeugte Wasser sich ansammelt, während das unverbrauchte Gas durch die in die feine Oeffnung ausgehende Röhre entweicht und entzündet werden kann. Beim Beginnen der Operation lässt man zuerst den ganzen Apparat mit Wasserstoffgas sich füllen, erhitzt dann das der grösseren Sicherheit halber mit einem Drahtgewebe umgebene Rohr allmälig bis zum schwachen Glühen, welches man zuletzt bis zum starken Rothglühen steigert, damit das reducirte Eisen nicht pyrophorisch zurückbleibe. Sobald die Reduction vollendet, wird der Hahn des Gasreservoirs zugedreht, die Spitze der Ausgangsröhre durch etwas Wachs verschlossen und nach Entfernung der glühenden Kohlen das Ganze erkalten gelassen.

Ein anderes, einen weit geringern Aufwand an Wasserstoffgas erforderndes Verfahren, fein zertheiltes reducirtes Eisen zu gewinnen, ist schon vor längerer Zeit von Wöhler angegeben worden (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 95, S. 192) und besteht darin, dass man oxalsaures Eisenoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas zum schwachen Glühen erhitzt. Man stellt dieses Salz leicht dar durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer heiss gesättigten Lösung von Oxalsäure. Das getrocknete citrongelbe Salz wird im Wasserstoffgasstrom sehr rasch und bei so schwacher Hitze zu grauem metallischem Eisen reducirt, dass man die Operation bequem in einem Glasrohre vornehmen kann. Doch muss das Rohr zuletzt bis zum sichtbaren Glühen erhitzt werden, weil sonst das Eisenpulver pyrophorisch ausfällt, daher, wie oben, die Anwendung eines Rohres aus schwer schmelzbarem Glase jedenfalls anzurathen, auch muss das Ausschütten erst nach vollständiger Erkaltung vorgenommen worden.

*Ferrum limatum.*

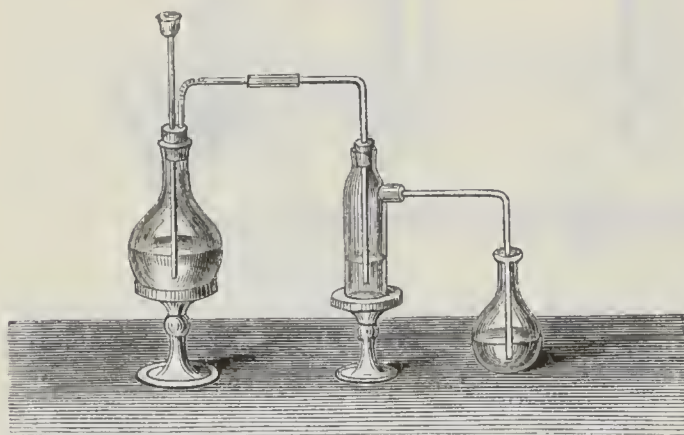
§ 308. Das *Ferrum limatum* ist als solches leicht am äussern Ansehen zu erkennen. Man hat beim Einkauf wesentlich darauf zu sehen, dass es von sandigen und ähnlichen Einmengungen möglichst frei sei, auch von Schmiedeeisen, nicht aber von Gusseisen abstamme, somit bei der Digestion mit der sechsfachen Menge officineller Salzsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, möglichst wenig ungelöstes zurücklasse und nicht allzu übelriechendes Wasserstoffgas entwickele. Aus Werkstätten entnommen, wo nicht ausschliesslich Eisen, sondern auch Kupfer und Messing verarbeitet werden, können die Eisenfeilspähne Kupfer- und Messingspähne eingemengt enthalten. Eine einfache Loupe reicht mehrentheils schon hin, um solche Einmengungen zu erkennen, am unzweifelhaftesten können sie aber allerdings auf chemischem Wege, wie nachstehend angegeben, nachgewiesen werden. Bei der Verwendung der Eisenfeilspäne zur Bereitung von nachträglich zu filtrirenden Eisenlösungen ist übrigens ein geringer Kupfergehalt der Eisenfeile ohne Belang, da bei überschüssig vorhandenem metallischen Eisen

Kupfer in die Lösung nicht übergeht. Zur Bereitung von Eisenpulver dagegen darf nur Eisenfeile benutzt werden, welche durch vorgängiges Absieben von allen Staubtheilen befreit worden, und wovon man sich auch durch eine vorgängige chemische Prüfung überzeugt hat, dass sie von Kupfer und Zink vollständig frei ist.

*Ferrum pulveratum.*

*Ferrum pulveratum* ist ein sehr feines, eisengraues, metallischglänzendes schweres Pulver; auf einem flachen dünnen Porcellanschälchen bis zum Glühen erhitzt zu einem röthlichen Rückstande verglimmend; in die 6fache Menge offic. Chlorwasserstoffsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt worden, eingetragen, unter Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes zu einer nach dem Filtriren blassbläulichgrünnen Flüssigkeit löslich, worin auch nach grösster Verdünnung rothes Blutlaugensalz eine tiefblaue Färbung hervorbringt. Behufs näherer Prüfung verfährt man folgendermaassen:

Fig. 124.



a. Man wägt 6 Grm. von dem Eisenpulver ab, schüttelt diese in ein Kölbchen von passender Grösse (Fig. 124), übergiesst mit etwas destillirtem Wasser, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel, dessen eine Oeffnung mit einer langen Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, die andere mit einem Gasableitungsrohr versehen ist, und fügt dann durch die Trichterröhre allmälig höchstens das fünffache Gewicht (d. h. eine zur Auflösung des Ganzen unzureichende Menge) offic. Salzsäure von 25 % Säuregehalt hinzu und leitet das sich entwickelnde Gas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (1 Grm. Salz auf 100 Grm. Wasser und die erforderliche Menge Salmiakgeist, um den Niederschlag wieder zu lösen), und darauf durch eine gleich verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser. Eine in ersterer Flüssigkeit entstehende gelbe Trübung verräth Schwefelwasserstoffgas; eine in der letztern Lösung entstehende Schwärzung verräth Arsenwasserstoffgas oder auch Phosphorwasserstoffgas. Im ersteren Falle enthält die Flüssigkeit neben überschüssigem Silbersalze arsenige Säure, im zweiten Phosphorsäure. Um erstere zu erkennen, fällt man das Silber durch Salzsäure aus und fügt dann zu dem silberfreien Filtrate Schwefelwasserstoffwasser. Um die letztere zu erkennen, kann die durch wenig Ammoniak etwas alkalisch gemachte Flüssigkeit mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft werden.

b. Sobald bei dem vorhergehenden Versuche die Einwirkung des Chlorwasserstoffsäure auf das Eisen aufgehört, nimmt man den Apparat auseinander, verdünnt den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit ($\alpha$) von dem Ungelösten behutsam ab, spült dieses in ein Becherglas ein, lässt von Neuem absetzen und giesst die überstehende klare Flüssigkeit der ersteren zu. Auf den Rückstand giesst man von Neuem $\frac{1}{3}$ soviel Salzsäure auf, als zuerst angewandt worden, fügt etwas Salpetersäure zu und lässt das Ganze bei gelinder Wärme eintrocknen. Die zurückgebliebene Salzmasse wird mit heissem destillirten Wasser aufgenommen und filtrirt. Das klare Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine farbige Trübung erleiden, welche auf anderweitig fremde Metalle (Blei, Kupfer) hinweisen würde.

c. Die vermischten salzsauren Flüssigkeiten ($\alpha$) werden in einem Becherglase ebenfalls mit etwas Salpetersäure versetzt und bei gelinder Wärme eintrocknen gelassen. Der Rückstand wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, wozu etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium geprüft — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung würde auf Zink hinweisen.

*Ferrum Hydrogenio reductum* ist ein sehr feines graues glanzloses schweres Pulver, beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd verglimmend. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, rasch und vollständig löslich unter Entwickelung von fast geruchlosem Wasserstoffgase zu einer blassbläulichgrünen Flüssigkeit, welche auch bei grösster Verdünnung durch rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. Geht die Auflösung ohne Gasentwickelung vor sich und ist die Lösung gelb gefärbt — so ist das betreffende Präparat nicht aus Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgases reducirtes Eisen, sondern Eisenoxyduloxyd. — Anderweitige Prüfungen können erforderlichen Falls wie bei dem vorhergehenden Präparate ausgeführt werden. (Vgl. Erkennung und Prüfung etc. 1873, S. 151 u. ff.) *Ferrum reductum.*

---

Ausserdem werden noch folgende Eisenpräparate in der Arzneikunde benutzt:

## 1. Schwarzes Eisenoxydul.

(Eisenmohr. Eisenoxyduloxyd. *Aethiops martialis. Ferrum oxydulatum nigrum s. oxydulato-oxydatum.*)

§ 309. Das reine Eisenoxydul ist wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, nicht haltbar. Die gewöhnlich in den Pharmakopöen als *Ferrum oxydulatum* bezeichneten Präparate sind Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd in wechselnden Verhältnissen. Das in den früheren Ausgaben der preuss. Pharmakopöe unter dem Namen *Ferrum oxydulatum nigrum* aufgeführte Präparat, durch Glühen von mit Olivenöl befeuchtetem Eisenoxyd in bedecktem Tiegel bereitet, war ein zur arzneilichen Anwendung ganz untauglicher Körper, indem es, wie alle hocherhitzten Eisenoxyde, selbst von starken Säuren nur schwierig gelöst wurde, daher vom Organismus kaum resorbirt werden konnte. Ausserdem enthielt es auch wechselnde Mengen von metallischem Eisen und Kohle eingemengt. Der ursprüngliche Eisenmohr (*Aethiops martialis*) von Lémery *) war ein weit wirksameres Präparat, und es schliessen sich in dieser Beziehung demselben die übrigen auf nassem Wege bereiteten ähnlichen Präparate an. Eisenmohr.

a) *Aethiops martialis* von Lémery. Reine Eisenfeile wird in einer flachen irdenen oder auch gusseisernen Schaale mit reinem Wasser übergossen und das Ganze mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, worauf man das überflüssige Wasser abgiesst. Die feuchte Eisenfeile erwärmt sich stark, und es beginnt ein rascher Oxydationsprocess, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Man hat nur Sorge zu tragen, die Eisenfeile fortdauernd feucht zu erhalten und gut umzurühren, um das Eintrocknen zu festen Stückchen zu verhüten. Nach mehreren Tagen hat sich schon eine ziemliche Menge schwarzes Eisenoxyduloxyd gebildet; es wird mit frisch ausgekochtem Wasser von der Eisenfeile in ein passendes Gefäss abgeschlemmt, mit einer hohen Wasserschicht bedeckt bei Seite gestellt und mit der rückständigen Eisenfeile dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch eine dankenswerthe Menge Mohr bildet, welche man jedesmal der ersteren Portion zufügt. Endlich wird Alles in einem Seihetuch gesammelt, durch Auspressen vom Wasser möglichst befreit, darauf mit reinem Weingeist zerrührt, abermals gepresst und endlich auf unglasirten Thonplatten ausgebreitet in trockner Luft ohne künstliche Wärme getrocknet. Die rückständige Eisenfeile, welche wegen der grösse- Eisenmohr nach Lémery.

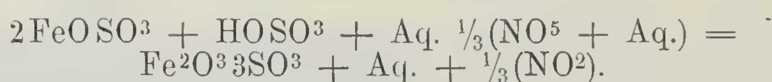
---

*) Nicolas Lémery geb. 1645, gest 1715, war Apotheker zuerst in Rouen, dann in Paris.

ren Cohärenz der zurückgebliebenen Theile nur noch schwierig zu Eisenmohr sich oxydirt, kann zu anderweitigen Zwecken, so zum Auflösen in Säuren, nach wie vor verwandt werden.

Eisenmohr durch Fällung.

b) *Aethiops martialis hydraticus.* Man übergiesst in einem irdenen oder gläsernen (je nach der Menge) Gefässe 4 Th. metallisches Eisen (Eisendrehspähne oder Eisenfeilspähne) mit einer Mischung aus 6 Th. engl. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, erwärmt, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gemisch im Wasser- oder Sandbade längere Zeit, filtrirt, sobald auch da keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und süsst das rückständige Eisen und das Filter zu wiederholten Malen mit warmem Wasser aus. Man wiegt das gesammte Filtrat, giesst knapp $^2/_3$ davon in eine geräumige Porcellanschaale, welche nur zur kleinen Hälfte davon angefüllt wird, ab, mischt dazu 2 Th. von derselben Schwefelsäure und 3 Th. offic. Salpetersäure von 25% Säuregehalt und stellt die Schaale in das heisse Sandbad. Besitzt man eine umstrickte Porcellanschaale, so kann man mit grosser Bequemlichkeit eine solche anwenden, und stellt solche auf freies Feuer. Man lässt ohne umzurühren die Einwirkung vor sich gehen und sich vollenden, wobei man bei grösseren Mengen nur darauf zu achten hat, dass, wenn zu einem gewissen Zeitpunkte dieselbe etwas zu stürmisch wird, man die Schaale auf kurze Zeit vom Feuer entfernt und nöthigenfalls etwas Wasser zugiesst, und zwar in die Mitte der Flüssigkeit. Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung, wobei ebenfalls die ältern einfachen Atomwerthe für Fe, O und S beibehalten sind, veranschaulichen:



$$2FeO\,SO^3 + HO\,SO^3 + Aq.\ ^1/_3(NO^5 + Aq.) = Fe^2O^3\,3SO^3 + Aq. + {}^1/_3(NO^2).$$

Sobald die anfangs dunkle fast schwarze Farbe der Flüssigkeit in eine helle röthlichgelbe übergegangen und alle Gasentwickelung aufgehört, ist die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd vollendet. Man verdünnt mit etwas Wasser, lässt erkalten und mischt dann das zurückbehaltene Dritttheil der schwefelsauren Eisenoxydullösung hinzu. Mittlerweile hat man in einem geräumigen eisernen Kessel eine Auflösung von 24 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in der 4—6fachen Menge Wasser zum Sieden gebracht, und giesst nun darin, ohne das Sieden zu unterbrechen, in einem dünnen Strahle und unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel die schwefelsaure Eisenoxyduloxydlösung ein. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure, und schwarzes hydratisches Eisenoxyduloxyd scheidet sich ab. Nachdem alles eingetragen, prüft man zunächst mit rothem Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wo nicht, muss schnell noch etwas kohlensaures Natron zugefügt werden. Man unterhält das Sieden noch einige Minuten, giesst dann den ganzen Inhalt des Kessels in einen Topf, lässt absetzen, giesst die klare Salzlösung ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem doppelten leinenen Seihetuche, wozwischen ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, giesst man wiederum mit heissem destillirtem Wasser voll, lässt wiederum abfliessen und wiederholt dieses, bis das Abfliessende geschmacklos und ohne alle Reaction auf Reagenspapier sich zeigt. Der gut abgetropfte Niederschlag wird hierauf ausgepresst, dann mit den Fingern zerbröckelt und in einem Spahnsieb über Fliesspapier ausgebreitet in gelinder Wärme getrocknet und zerrieben.

Es stellt ein schwarzes oder bräunlichschwarzes Pulver dar, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $FeO, Fe^2O^3 + Aq.$ entspricht; es ist dem Magnete folgsam, in stärkeren Säuren ohne Gasentwickelung leicht und vollständig löslich. — Von ähnlicher Beschaffenheit ist das Präparat, welches man erhält, wenn man feines Stabeisenpulver mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und Wasser digerirt. Es tritt eine ziemlich lebhafte Wasserstoffgasentwickelung ein und in kurzer Zeit ist das Gemenge in ein reinschwarzes Pulver verwandelt, welches sich, wie bei dem Verfahren von Lémery, von dem überschüssigen metallischen Eisen leicht abschlämmen und, wie unter a) angegeben, trocknen lässt.

Eisenoxyduloxyd.

c) Ein wasserfreier eisenoxydulreicher, in Säuren leicht und vollständig löslicher Eisenmohr wird auch folgendermaassen erhalten: Krystallwasserleeres, zum feinen Pulver zerriebenes schwefelsaures Eisenoxydul wird mit dem dreifachen Ge-

wichte eines Gemisches aus 2 Th. trockenen Kochsalzes und 1 Th. wasserleeren kohlensauren Natrons gemengt und das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten grob zerstossen und mit heissem destillirtem Wasser ausgezogen. Es bleibt ein zartes, sammetschwarzes Pulver zurück, welches man in einem Filtrum sammelt, vollständig aussüsst und in gelinder Wärme trocknen kann, ohne dass es sich höher oxydirt. Nach dem Trocknen bei 100° C. in einem Strome von Kohlensäuregas entsprach die Zusammensetzung sehr nahe den Verhältnissen $3FeO + Fe^2O^3$.

---

**Erkennung und Prüfung des Eisenmohrs.**

Man erkennt den Eisenmohr als solchen an der schwarzen Farbe, der ohne alle Gasentwickelung erfolgenden vollständigen Auflösung (nur das Lémery'sche Präparat hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand) in Salzsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gebläut wird, im Uebrigen aber bei näherer Prüfung, wie die Lösung des Eisenpulvers (vergl. S. 618) sich verhalten muss. — Der relative Gehalt an Eisenoxyd und folglich auch an Eisenoxydul wird quantitativ am bequemsten auf die Art ermittelt, dass man in einem kleinen Gläschen eine bestimmte Menge (etwa 2 Decigrm.) des Präparates mit offic. Salzsäure und Iodkalium 10—12 Stunden bei Ausschluss der Luft digerirt, darauf das ausgeschiedene Iod mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron bestimmt (Mohr). 2 Aeq. von letzterem = 248,4 entsprechen 1 Aeq. Eisenoxyd = 80 . $\frac{248,4}{80} = 3,105$, folglich $\frac{x NaO S^2O^2 5HO}{3,105} = x Fe^2O^3$ (vgl. S. 532).

## 2. Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

(*Ferrum oxydatum s. Oxydum ferricum. Ferrum oxydatum hydricum s. Hydras ferricus.*)

**Eisenoxydhydrat.**

§ 310. Eisenoxyd kommt in grosser Menge natürlich vor, sowohl krystallisirt (Eisenglanz), als auch in strahlig- oder faserig-krystallinischen dichten Massen (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf, *Lapis Haematites*), wird auch bei gewissen chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so bei der Destillation von rauchender Schwefelsäure (Vitriolöl) durch Erhitzen calcinirten Eisenvitriols, und führt also gewonnen die Namen Colcothar s. Caput mortuum vitrioli (vgl. S. 112. Anm.). — Das Eisenoxydhydrat macht einen Bestandtheil des Brauneisensteins, Gelbeisensteins, mancher Ocherarten und des Eisenrostes aus. Das natürliche wie das künstlich dargestellte Eisenoxyd sind wegen ihrer Dichtigkeit und daraus hervorgehenden schwierigen Löslichkeit in Säuren, das natürliche Eisenoxydhydrat wegen seiner seltenen Reinheit zur arzneilichen und pharmaceutischen Anwendung ungeeignet. Letzteres muss zu solchem Zwecke künstlich, wie nachstehend angegeben, dargestellt werden.

Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe, je nach den zu verarbeitenden Mengen, 6 Th. englische Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 4—5 Th. Eisendrehspähne oder allmälig ebensoviel Eisenfeilspähne und stellt, wenn in der Kälte die Einwirkung aufgehört, das Gefäss längere Zeit an einen warmen Ort. Sobald auch hier keine Einwirkung mehr stattfindet, filtrirt man ab und süsst das rückständige Eisen und ebenso das Filter wiederholt mit heissem Wasser aus. Das gesammte Filtrat wird in eine geräumige Porcellanschaale ausgegossen, darauf werden noch 3 Theile von derselben Schwefelsäure und 4½ Th. offic. Salpetersäure von 25% Säuregehalt hinzumischt, die Schaale in das Sandbad gestellt oder über freiem Feuer erwärmt, wenn die Schaale mit Draht

Eisenoxydhydrat.

umstrickt ist, und im Uebrigen in derselben Weise, wie S. 620 angegeben, verfahren. Sobald die Oxydation vollendet ist, was so leicht an dem Aufhören aller Gasentwickelung und der veränderten Farbe der Flüssigkeit erkannt werden kann, verdünnt man mit Wasser, lässt erkalten und giesst langsam und unter Umrühren in einen irdenen Topf, worin eine Mischung aus 30—32 Th. offic. Salmiakgeist von 10% Ammoniakgehalt und der 10fachen Menge destillirten Wassers enthalten ist. Nachdem alles eingetragen, prüft man mittelst rothen Lackmuspapiers, ob das Alkali vorwaltet, gegenfalls setzt man noch etwas Salmiakgeist zu. Man stellt das Ganze durch 12 Stunden bei Seite, lässt dann die klare Flüssigkeit mittelst einer zweischenkeligen Heberröhre abfliessen und giesst den Rückstand auf ein genässtes doppeltes leinenes Seihetuch. Durch zuweiliges Rütteln des Seiheapparates sucht man das Abfliessen der Flüssigkeit zu befördern. Wenn nichts mehr abfliesst (vgl. S. 623 Anm.), wird der Inhalt des Tuches in den Topf zurückgegeben, von Neuem mit Wasser angerührt,*) abermals absetzen gelassen u. s. w. wie im Vorhergehenden. Dieselben Operationen werden 4—5mal wiederholt, bis die abfliessende Aussüssflüssigkeit geschmacklos sich zeigt. Man faltet nun das obere Seihetuch über dem Niederschlag zusammen, kehrt es um, faltet das untere in gleicher Weise und bringt das Ganze unter die Presse, deren Schraube nun sehr allmälig angezogen wird. Sobald nach stärkstem Zusammenpressen nichts mehr abfliesst, wird die Presse aufgeschraubt, der Kuchen herausgenommen, die Seihetücher auseinander gefaltet, der Inhalt mit den Fingern zerbröckelt, in einem Spahnsiebe auf Fliesspapier ausgebreitet, an einem lauwarmen Orte getrocknet und schliesslich in einem Porcellanmörser fein zerrieben.

Das also gewonnene Präparat (*Ferrum oxydatum fuscum* Ph. Germ.) bildet ein geruch- und geschmackloses Pulver von röthlich-brauner Farbe, darf an Wasser nichts abgeben, wird von offic. reiner Salzsäure leicht und vollständig ohne Aufbrausen**) aufgenommen zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit, welche nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch gelbes Blutlaugensalz, nicht aber durch rothes, blau, durch Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss rein weiss (Schwefel) getrübt und gefällt wird. Es besteht im Wesentlichen aus Eisenoxydtrishydrat = $Fe^2O^3 3HO$ = 107 oder Eisenhydroxyd = $Fe^2O^6H^6$ = 214.

*) Wenn grosse Mengen von destillirtem Wasser nicht zu Gebote stehen, so kann man sich hier und in anderen ähnlichen Fällen auf die Weise helfen, dass man in einen Schwefelsäureballon einige Unzen Salmiakgeist giesst, den Ballon darauf mit Brunnenwasser füllt und nun durch 24 Stunden ruhig stehen lässt. Die durch freie Kohlensäure in Auflösung erhalten gewesenen erdigen Substanzen fallen nieder, das darüber stehende Wasser kann nun zu den ersteren Aussüssungen verwandt werden, und nur zu den letzteren allein wird destillirtes Wasser benutzt.

**) Das ältere Präparat (Ph. Bor. ed. VI) wurde durch Fällung einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit kohlensaurem Natron gewonnen, enthielt neben Oxydhydrat auch einen Rückhalt an kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron, brauste mit Salzsäure auf (daher das Synonym *Ferrum carbonicum*) und die Lösung wurde auch durch rothes Blutlaugensalz gebläuet. — *Ferrum carbonicum saccharatum* Ph. Germ. ist eine Mischung aus einem an kohlensaurem Eisenoxydul reicheren Niederschlage mit Zucker (am besten scharf ausgetrocknetem Trauben- oder Stärkezucker), indem eben durch letztern Zusatz zu dem noch breiigen Niederschlage der Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd während des Trocknens in hohem Grade entgegen gewirkt wird. Das Präparat hat daher auch eine mehr graue Farbe und braust mit einer verdünnten Säure in Berührung stark auf. Es muss in kleinen mit paraffingetränkten Korken dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es doch allmälig eine braune Farbe annimmt.

---

Eisenoxynatron.

Lösliches zuckerhaltiges Eisenoxydnatron (*Ferrum oxydatum saccharatum solubile* Ph. Germ.) wird auf kürzestem Wege folgendermaassen dargestellt. Man verdünnt in einem passenden Gefässe 8 Gewth. offic. Salmiakgeist mit der 20fachen Menge reinen Wassers, trägt hierauf unter Umschütteln 10 Gewth. offic. schwefelsaure Eisenoxydlösung (§ 312. a.) ein, lässt absetzen und prüft nach einiger Zeit die überstehende klare Flüssigkeit mit Curcumapapier, welches dadurch gebräunt werden muss, gegenfalls noch etwas Salmiakgeist unter Umschütteln zugesetzt werden müsste. Man lässt die Mischung längerer Zeit ruhig stehen, giesst

darauf die klare Flüssigkeit ab oder lässt dieselbe mittelst einer zweischenkeligen Heberröhre abfliessen, giebt den Niederschlag auf ein vorher benässtes doppeltes Seihetuch, schweift das Gefäss mit etwas reinem Wasser nach und befördert schliesslich durch zuweiliges Rütteln des Seiheapparats den Abfluss der Flüssigkeit.*) Wenn nichts mehr abfliesst, wird der Niederschlag mittelst eines Blechlöffels in ein geräumiges irdenes Gefäss gegeben, darin mit heissem Wasser übergossen, das Ganze mit einem heissen hölzernen Stabe wohl umgerührt, längere Zeit absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag auf das Seihetuch zurückgebracht u. s. w., und diese Operation so oft wiederholt, bis das Abfliessende durch Chlorbaryumlösung augenblicklich kaum noch getrübt wird. Man giebt nun den Niederschlag in eine Porcellanschaale, rührt mittelst eines Porcellanspatels zunächst 10 Gewth. weissen Syrups, darauf sehr allmälig ½ Gewth. offic. Aetznatronlösung, welche man vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnt hat, ein, setzt die Schaale auf das Dampfbad, lässt den Inhalt unter stetem Umrühren vollständig eintrocknen, zerreibt den Rückstand zu Pulver, wägt dieses und mischt schliesslich noch soviel vollkommen trockenen Zuckerpulvers hinzu, als erforderlich, um das Gewicht des Ganzen auf 25 Gewth. zu bringen.

*) Anm. Die erste abgegossene und abgeflossene Flüssigkeit kann in diesem wie in anderen ähnlichen Fällen (vgl. § 310 und 315) in einer Porcellanschaale verdunstet werden. Man erhält als Rückstand schwefelsaures Ammon, welches man zu gelegentlicher Verwendung (vgl. S. 458 und § 312. c.) aufbewahrt.

Von dem als Arzneimittel ebenfalls vielfach empfohlenen, durch Dialyse gewonnenen zucker-, natron- und säurefreien gelösten Eisenoxydhydrate (*Ferrum oxydatum hydricum solutum s. dialysatum*) hat H. Hager durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass besagte Eisenoxydhydratlösung nicht reines Eisenoxydhydrat, sondern überbasisches Eisenchlorid enthält, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $12(Fe^2O^3 3HO) + Fe^2Cl^3$ entspricht. Die Darstellung geschieht, bequemer als durch Dialyse, in folgender Weise. Man nimmt 85 Th. officinelle Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1,480), verdünnt sie mit nahehin 800 Th. destillirten Wassers und fällt daraus das Eisenoxyd mit 120 Th. offic. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960), welche zuvor mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt worden. Beide Flüssigkeiten werden bei einer 20° C. nicht übersteigenden Temperatur zusammengebracht und zwar die Eisenlösung unter Umrühren der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt. Den durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit ausgewaschenen Eisenoxydhydratniederschlag sammelt man auf einem leinenen Seihetuche, lässt die Flüssigkeit gut abfliessen, giebt ihn nochmals noch nass und ohne ihn auszudrücken in einen Setzkolben und vermischt ihn darin mit 10 Theilen derselben Eisenchloridlösung, welche man vorher mit der 4fachen Menge destillirten Wassers verdünnt hat. Man stellt das Gefäss an einem kalten Orte ungefähr 4—6 Tage bei Seite, indem man täglich 3—5mal umschüttelt. Nach dieser Zeit ist entweder völlige Lösung erfolgt, oder es hat sich, wie zuweilen geschieht, ein geringer gelbbräunlicher Bodensatz gebildet. In solchem Falle giesst man die Flüssigkeit ab und bringt das Trübe auf ein genässtes Filter, es mit etwas reinem Wasser auswaschend. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man nun aufs Neue den ausgewaschenen frischen Eisenoxydhydratniederschlag aus 20 Th. der Anfangs erwähnten Eisenchloridlösung und setzt unter häufigem Umschütteln die Maceration an demselben Orte eine Woche hindurch fort. Ist dann die Lösung erfolgt, so setzt man wiederum den frischen Eisenoxydniederschlag aus 10 Theilen Eisenchloridlösung hinzu und macerirt wieder einige Tage, was nochmals wiederholt werden kann, bis dass eine mit Eisenoxydhydrat im Maximum gesättigte Lösung gewonnen ist. Jedenfalls aber muss eine Temperatur über 20° C. vermieden werden. Das fertige Präparat wird soweit mit Wasser verdünnt, dass dessen spec. Gew. = 1,046 bei 17° C. sei, in welchem Falle es nahahehin 5 % Eisenoxyd enthält (Pharm. Centralhalle 1868, S. 217 u. ff.).

Lösliches Eisenoxydhydrat.

Es bildet eine tiefdunkelbraunrothe in dünner Schicht klare Flüssigkeit von mildem styptischen Geschmacke, giebt mit Höllensteinlösung keinen Niederschlag (beim Erhitzen bis zum Sieden tritt aber die Reaction ein, und noch mehr, wenn etwas davon mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eingetrocknet, der Rückstand dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger

Ansäuerung mit reiner Salpetersäure mit Höllensteinlösung versetzt wird). Beim Vermischen mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Wein- und Citronsäure entstehen Niederschläge, welche jedoch nichts von der Säure enthalten. Mit Essigsäure und in Wasser gelöster arseniger Säure ist es mischbar, daher als Antidot bei Vergiftung durch arsenige Säure von zweifelhafter Wirksamkeit. — Kohlensäurefreies und kohlensaures Alkali fällen braunes Eisenoxydhydrat aus. Die Gegenwart von Zucker hindert die Fällung. — Gelbes Blutlaugensalz und Rhodankalium sind anfangs ohne Wirkung, allmälig tritt aber die Reaction ein, besonders bei vorgängigem Zusatze von wenig Salzsäure. Gerbsäurelösung ist anfangs ohne Reaction. Schwefelammonium fällt Schwefeleisen aus (a. a. O. S. 175 u. 180).

### 3. Schwefelsaures Eisenoxydul.



$FeOSO^3 = 76$ und $FeOSO^3HO\,6\,Aq. = 139$
oder $SO^4Fe = 152$ und $SO^5H^2Fe + 6H^2O = 278$.

(*Ferrum oxydulatum sulfuricum. Sulfas ferrosus. Vitriolum Martis s. viride.*)

Eisenvitriol.

§ 311. Das schwefelsaure Eisenoxydul kommt unter dem Namen grüner Vitriol,*) Eisenvitriol, Kupferwasser in dem Handel vor, und wird zu technischen Zwecken vielfach benutzt. Dieses Präparat ist aber nicht immer rein, sondern mehrentheils durch schwefelsaures Eisenoxyd, nicht selten auch durch schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd verunreinigt. Zu arzneilichen Zwecken wird es daher in den pharmaceutischen Laboratorien selbst bereitet, und zwar folgendermaassen:

Darstellung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul.

Man verdünnt in einem irdenen oder gläsernen Gefässe 6 Th. engl. Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser, fügt dazu entweder auf einmal 4—5 Th. Eisendrehspähne oder nach und nach ebensoviel Eisenfeilspähne und stellt, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, das Gefäss in das Sandbad und lässt die Stoffe in der Wärme noch 12—24 Stunden, je nach der Menge der Materialien, auf einander einwirken. Anfangs muss wegen des sich reichlich entwickelnden Wasserstoffgases das Gefäss in freier Luft oder unter einem gut ziehenden Schornstein hingestellt und auch die Annäherung eines brennenden Körpers vermieden werden. Sobald keine Einwirkung mehr stattfindet, wird, wenn nöthig, etwas heisses Wasser zugefügt und die Lösung noch warm durch weisses Fliesspapier filtrirt, nachdem man vorher das Filter mit soviel mit der fünffachen Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure, als $^1/_{50}$ der in Arbeit genommenen Schwefelsäuremenge entspricht, benetzt hat. Das rückständige Eisen und das Filter werden zuletzt noch mit etwas heissem Wasser ausgesüsst. Man giesst hierauf das gesammte heisse Filtrat in eine Porcellanschaale und setzt diese durch 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite. Man giesst nach Verlauf dieser Zeit die Mutterlauge von den abgeschiedenen Krystallen ab, lässt die erstere von Neuem verdunsten und krystallisiren, und fährt so fort, so lange als noch schöne Krystalle entstehen. Die gesammten Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, darauf der Trichter unten mit einem Kork verschlossen und rectificirter Weingeist in den Trichter gegossen, so dass derselbe die Krystalle überdeckt, und der Trichter mit einer Glastafel bedeckt. Nach Verlauf mehrerer Stunden entfernt man den Kork, lässt den Weingeist vollständig abfliessen, breitet dann die Krystalle über vielfaches Fliesspapier aus und lässt sie an der Luft trocken werden. Die also behandelten Krystalle erhalten sich sehr lange unverändert. Der Weingeist wird durch Rectification ohne erheblichen Verlust wieder

---

*) Mit dem Namen Vitriol (von *vitreolus*, glasähnlich, abgeleitet) wurden in der alten chemischen Nomenclatur die aus wässeriger Lösung in glasähnlich durchsichtigen Krystallen sich abscheidenden Schwefelsäuresalze bezeichnet und durch ein entweder auf die Farbe oder die darin enthaltene metallische Grundlage sich beziehendes Beiwort unterschieden.

gewonnen. — Man gelangt übrigens noch schneller zum Ziele und gewinnt gleichzeitig das Eisensalz in einer für die Abwägung und Dispensation sehr bequemen Form, wenn man nach dem Vorschlage von Otto die filtrirte Lösung unmittelbar mit dem anderthalbfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes vermischt und das Ganze einige Stunden stehen lässt. Das schwefelsaure Eisenoxydul fällt im Zustande eines bläulichen krystallinischen Pulvers nieder, welcher ganz dieselbe Zusammensetzung hat wie die Krystalle. Es wird in einem Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, gesammelt, sehr gut abtropfen gelassen, darauf noch einmal mit etwas rectificirtem Weingeist übergossen, abermals gut abtropfen gelassen und endlich über vielfaches Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet. Dieses krystallinisch-pulverige schwefelsaure Eisenoxydul erhält sich, in einem passenden Gefässe aufbewahrt, eine unbegrenzte Zeit unverändert. In warmer trockener Luft zerfällt es unter Verlust des Krystallwassers schnell zu einem weissen Pulver (*Ferrum sulfuricum siccum Ph. Germ.* = $FeOSO^3HO$ = 85 oder $FeOH^2OSO^3$ somit $SO^5H^2Fe$ = 170 mit Zugrundlegung der neuern Atomwerthe), welches erst bei einer Temperatur über 200° C. auch das salinische Wasser (vgl. S. 53) abgiebt.

Gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das gewöhnliche schwefelsaure Eisenoxydul bildet bläulich-grüne durchsichtig rhombische Säulen, welche ein sehr mannigfaltiges, durch die vorherrschende Ausbildung gewisser Flächen bedingtes Ansehen haben können. Es enthält in 100 Th. 25,46 Eisenoxydul, 28,98 Schwefelsäure und 45,56 Wasser, wovon 6/7 Krystallwasser und 1/7 salinisches Wasser ist (somit entsprechend der Formel: $FeOSO^3, HO\ 6\ Aq.$), und durch eine aequivalente Menge gewisser Schwefelsäuresalze (z. B. $KOSO^3$ und $AmOSO^3$) ersetzt werden kann, wodurch eine Art von Doppelsalzen von grösserer Beständigkeit entsteht (z. B. $FeOSO^3, KOSO^3 6\ Aq.$ und $FeOSO^3, AmOSO^3 6\ Aq.$)*) Es ist geruchlos, schmeckt süsslichherb und zusammenziehend; 100 Th. Wasser lösen bei + 10° C. 61, bei + 25° C. 103, bei + 100° C. 280 Th. davon auf. Die bei + 15° C. gesättigte Lösung enthält 40 % Salz und hat ein spec. Gewicht = 1,239. Eine Lösung, deren spec. Gewicht bei + 15° C. = 1,200 ist, enthält 34 % (Gerlach). In Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, trübt sich an der Luft durch Bildung eines basischen Oxydsalzes. Lässt man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei ungefähr 80° krystallisiren, so erhält man anders gestaltete Krystalle, welche nur 4 Aeq. Wasser enthalten. Aus einer Auflösung in mässig concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es mit 2 Aeq. Wasser; die letzteren Krystalle haben die Form des Gypses und sind in Wasser fast ebenso schwierig löslich.

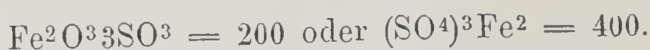
Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das schwefelsaure Eisenoxydul als solches leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten der stark verdünnten Lösung beim Zusatze einiger Tropfen von aufgelöstem rothen Blutlaugensalze und von Chlorbaryum. Das erstere Reagens bringt eine tiefblaue Färbung, das zweite einen weissen Niederschlag hervor. Um die Reinheit zu ermitteln, löst man etwa 5 Grm. in 60 Grm. Wasser, filtrirt, theilt die Lösung in zwei Theile, versetzt die eine Portion zunächst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und darauf mit etwa dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keine Trübung eintreten, oder höchstens nur eine geringe weisse Opalisirung durch ausgeschiedenen Schwefel aus dem Reagens in Folge selten fehlenden Eisenoxyds. Die andere Portion erhitzt man bis zum Sieden, fügt allmälig Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, filtrirt und prüft das Filtrat mit etwas Schwefelammonium — es darf keine Reaction eintreten. Eine weisse Trübung würde auf Zink hinweisen.

*) Graeger konnte das entsprechend zusammengesetzte natronhaltige Salz wegen seiner grossen Löslichkeit nicht krystallisirt erhalten; wird aber dessen concentrirte Lösung bis auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich sofort ein Salz krystallinisch aus, welches nur 4 Aeq. Krystallwasser enthält, dessen Zusammensetzung somit den Verhältnissen $FeOSO^3, NaOSO^3 4HO$ = 183 ent-

spricht, wovon demnach 100 Th. rücksichtlich des Eisenoxydulgehalts 76 Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls entsprechen. Das Salz ist sehr beständig, wird daher von dem Entdecker als zur chlorimetrischen Anwendung sehr geeignet empfohlen (vgl. N. Jahrb. d. Pharm. B. 37, S. 129 u. ff., ferner Wiggers's Jahresber. 1872, S. 316 u. ff). — In vorstehenden Formeln sind, der leichtern Uebersicht wegen die ältern einfachen Atomwerthe für Fe, S und O beibehalten.

## 4. Schwefelsaures Eisenoxyd.

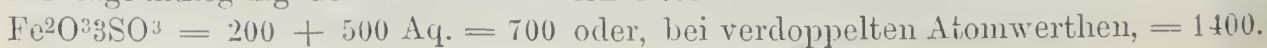


$Fe^2O^3 3SO^3 = 200$ oder $(SO^4)^3Fe^2 = 400$.

(*Ferrum oxydatum sulfuricum. Sulfas ferricus*).

Bereitung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

§ 312. a. In eine in einer Porcellanschaale befindliche Mischung aus 4 Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und 20 Gewichtsth. Wasser trägt man entweder auf einmal 3 Gewichtsth. Eisendrehspähne oder allmälig ebensoviel Eisenfeilspähne ein, und stellt die Schaale, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, in das warme Sandbad, bis auch hier eine Gasentwickelung nicht mehr wahrzunehmen ist. Man filtrirt hierauf noch heiss, süsst das ungelöste Eisen und ebenso das Filter sorgfältig mit heissem Wasser aus und giesst dann das gesammte Filtrat in die gereinigte Schaale zurück oder in eine zweite umstrickte Schaale, welche aber, die eine wie die andere, von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte erfüllt sein dürfen. Man mischt zunächst noch 2 Th. conc. Schwefelsäure und 3 Th. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt hinzu, und stellt die Schaale von Neuem in das heisse Sandbad oder über freies Feuer, wenn man eine umstrickte Schaale benutzt. Die Mischung färbt sich allmälig dunkel, schäumt bei einem gewissen Zeitpunkte auf und giebt Stickoxydgas aus, welches in Berührung mit der Luft in gelbe Dämpfe von salpetriger Säure übergeht. Dieses Aufschäumen nimmt allmälig in dem Maasse zu, als das Eisenoxydul sich vermindert (vgl. S. 627), und kann zu einem gewissen Zeitpunkte so stark werden, dass die Flüssigkeit überzusteigen droht. Man muss daher wohl Acht haben und in solchen Fällen entweder die Schaale vom Feuer entfernen oder, was noch sicherer, bereit stehendes warmes Wasser in die Mitte der Schaale eingiessen. Letzteres muss überhaupt von Zeit zu Zeit geschehen, damit die Mischung sich durch Verdunstung nicht übermässig concentrire. Der Eintritt eines heftigen Aufschäumens ist übrigens ein Zeichen, dass die Oxydation der Vollendung nahe ist oder bereits vollendet ist, und in letzterem Falle erscheint nun die beruhigte Flüssigkeit hell rothgelb gefärbt. Man erwärmt noch eine kurze Zeit und prüft dann, sobald die Gasentwickelung völlig aufgehört, ob wirklich alles Eisenoxydul verschwunden, indem man zu diesem Behufe in ein Kelchglas, welches etwas von einer sehr stark verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz enthält, mittelst des Spatels einen Tropfen von der Eisenflüssigkeit fallen lässt. Sollte, was nicht wahrscheinlich ist, doch noch eine Bläuung eintreten, so muss nachträglich noch etwas Salpetersäure zugemischt und nach einer Weile die Prüfung wiederholt werden. Hat sich aber die völlige Abwesenheit allen Eisenoxyduls ergeben, so könnte umgekehrt Salpetersäure vorhanden sein, was ebenfalls nicht der Fall sein darf. Um diess zu ermitteln, setzt man der Flüssigkeit ein wenig fertig vorhandene Eisenvitriollösung zu, rührt um, fährt mit dem Erwärmen fort und prüft nach einer kurzen Weile abermals. Tritt die Reaction auf Eisenoxydul ein, so ist Salpetersäure nicht vorhanden, und die Operation ist beendet; gegenfalls fährt man mit dem Zufügen kleiner Portionen von der Vitriollösung u. s. w. solange fort, bis eine schwache Reaction auf Eisenoxydul sich kundgiebt. Man hat in solchem Falle noch den Vortheil, dass das Präparat frei von überschüssiger Säure, vielmehr ein wenig basisch ausfällt, was z. B. bei der Verwendung desselben zur Bereitung des *Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici* von besonderem Nutzen ist. Man entfernt nun die Schaale vom Feuer, lässt erkalten und verdünnt hierauf mit Wasser bis zum spec. Gewicht 1,33. Die gesammte Ausbeute wird, wenn alle vermeidlichen Verluste vermieden worden sind, 30 Th. betragen, und der *Liquor* enthält 8 % Eisen. Die die chemische Constitution ausdrückende Formel ist somit bei Zugrundlegung der ältern einfachen Atomwerthe für Fe, O und S:

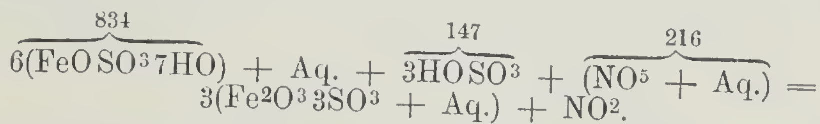


$Fe^2O^3 3SO^3 = 200 + 500$ Aq. $= 700$ oder, bei verdoppelten Atomwerthen, $= 1400$.

Anstatt der *ex tempore* zu bereitenden Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul kann man auch die entsprechende Menge krystallisirten Salzes anwenden, also in dem vorliegenden Falle 11 Gewichtstheile, welche man in der anderthalbfachen Menge heissen Wassers löst und mit dieser Lösung nach Zusatz von 2 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und 3 Gewichtsth. officineller Salpetersäure ganz wie angegeben verfährt.

Aetiologie des Vorgangs.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:



$$\overbrace{6(FeO\,SO^3 7HO)}^{834} + Aq. + \overbrace{3HO\,SO^3}^{147} + \overbrace{(NO^5 + Aq.)}^{216} = 3(Fe^2O^3 3SO^3 + Aq.) + NO^2.$$

Die Anfangs eintretende dunkele Farbe der Flüssigkeit wird durch die zunächst entstehende Verbindung des aus der Zersetzung der Salpetersäure hervorgehenden Stickoxyds mit dem noch vorhandenen Eisenoxydulsalz bedingt, welcher Verbindung diese Farbe eigenthümlich ist (S. 380). In dem Maasse aber, als das Eisenoxydul in Folge der fortschreitenden Oxydation sich vermindert, entweicht das absorbirte Stickoxyd gasförmig, und die Flüssigkeit nimmt allmälig die hellrothgelbe Farbe der reinen Eisenoxydlösung an. Durch das nachträglich in kleinen Portionen zugesetzte Eisenoxydulsalz wird die letzte Spur rückständiger Salpetersäure zerstört, ausserdem auch, wie bereits erwähnt, eine geringe Basicität des Salzes hervorgerufen und somit alle vorherrschende Säure beseitigt.

---

Die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds stellt eine klare bräunliche oder röthlich-gelbe Flüssigkeit dar, wovon einige Tropfen mit vielem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt, diesem die Eigenschaft ertheilen, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden. Sie ist mit Weingeist ohne Trübung mischbar, mit vielem Wasser verdünnt und erwärmt, tritt Trübung ein und ein basisches Salz scheidet sich aus, während die Flüssigkeit sehr sauer wird. Beim Eintrocknen in einer Porcellanschaale im Sandbade bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche zerrieben ein weisses Pulver liefert, das wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd ist und vom Wasser nur sehr langsam wieder gelöst wird.

---

*Antidotum Arsenici.*

b. Ein Gemisch aus 60 Th., vorher mit der doppelten Menge Wassers verdünnter, schwefelsaurer Eisenoxydlösung mit einem fertigen Gemisch aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 120 Th. Wasser ist in Ph. Germ. 1872 unter der Benennung *Antidotum Arsenici* aufgenommen, soll jedoch erst bei vorhandenem Bedürfnisse *ex tempore* bereitet werden. — Es soll diese Mischung das frühere officinelle *Ferrum hydricum in Aqua* (Ph. Bor. ed. VI.) vertreten, welches bei längerer Aufbewahrung an Wirksamkeit einbüsst, in Folge Uebergangs des Trishydrats in dichteres Monohydrat.

---

Ammon-Eisenalaun.

c. Wird schwefelsaure Eisenoxydlösung von der oben angegebenen Concentration mit einer Lösung von $^1/_{10}$ soviel schwefelsaurem Ammon in der doppelten Menge Wassers vermischt, die Flüssigkeit an einem warmen Orte etwas verdunsten, dann erkalten gelassen, so krystallisirt ein Doppelsalz in fast farblosen Oktaëdern aus, welches gemäss den Formeln $AmO\,SO^3, Fe^2O^3 3SO^3 24HO = 482$ oder $Am^2O, Fe^2O^3, (SO^3)^4 + 24H^2O$ somit $(SO^4)^4 Fe^2 Am^2 + 24H^2O = 964$ zusammengesetzt, somit Ammon-Eisenalaun ist. Ph. Germ. 1872 hat es unter dem Namen *Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum* (*Sulfas ammono-ferricus*) aufgenommen. Die Krystalle erscheinen zuweilen durch eine geringe Spur von Manganoxyd blassviolett gefärbt. — Die stark verdünnte wässerige Lösung wird durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau, durch Chlorbaryumlösung weiss getrübt, giebt mit Aetzkalilauge und Erwärmen durch den Geruch erkennbares Ammoniak aus und gleichzeitig einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

## 5. Phosphorsäurehaltige Eisenpräparate.

§ 313. Von phosphorsäurehaltigen Eisenpräparaten kommen die nachstehenden zuweilen in arzneiliche Anwendung:

Blaues phosphorsaures Eisen.

a. Blaues phosphorsaures Eisenoxydoxydul (*Ferrum phosphoricum coeruleum; Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum; Ferrum oxydulatum phosphoricum Ph. Austr., Bor., Hamb., Ferrum phosphoricum Ph. Germ.*). 6½ Gewth. krystallisirtes officin. phosphorsaures Natron werden in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und diese Lösung in ein Gefäss, welches die 6—8fache Menge kalten destillirten Wassers enthält, gegossen. Andererseits werden in einem Setzkolben 10 Gewichtstheile Wasser abgewogen, 2 Gewichtsth. reine concentrirte Schwefelsäure zugefügt, darauf 1½ Gewichtsth. Eisenfeilspähne eingetragen und das Ganze zunächst in der Kälte, darauf in der Wärme so lange digerirt, bis keine Gasentwickelung mehr wahrgenommen werden kann. Man filtrirt hierauf unmittelbar in die Salzlösung, welche man von Zeit zu Zeit in wirbelnde Bewegung versetzt. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, wird das rückständige Eisen und das Filter wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Der anfängliche Niederschlag ist weiss und besteht aus dreibasisch-phosphorsaurem Eisenoxydul ($3FeO,cPO^5$ + Aq. oder $[PO^4]^2Fe^3$ + Aq.); es muss demnach bei dessen Bildung Säure frei werden, daher die Nothwendigkeit, um den störenden Einfluss dieser freien Säure auf die Zusammensetzung des Niederschlages zu beseitigen, das phosphorsaure Natron etwas im Ueberschuss anzuwenden. — Die trübe Mischung wird sogleich auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gebracht, der Niederschlag, welcher durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft allmälig eine graublaue Farbe annimmt, wird nach Abfluss der Flüssigkeit von Neuem in Wasser vertheilt, dann auf das Seihetuch zurückgegeben und damit noch einige Male in gleicher Weise verfahren. Endlich wird der wohl ausgewaschene Niederschlag ausgepresst und in gelinder Wärme vollends ausgetrocknet. Das Präparat, sehr nahe 3 Gewichtsth. betragend, stellt nun, nachdem es zerrieben worden, ein graublaues Pulver dar, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen:



$$FeO,F^2O^3,cPO^5 + 6HO = 241 \text{ oder } Fe^3O^4,P^2O^5 + 6H^2O = 482$$

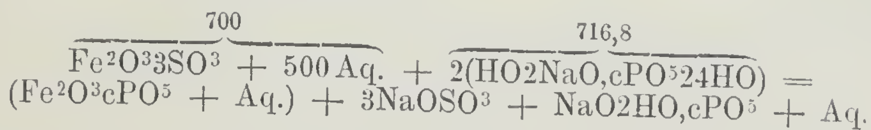
entspricht.

In einem Probircylinder erhitzt, giebt es nur Wasser ab, sintert zusammen und wird schwarz. In Wasser ist es unlöslich. Beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und gelindem Erwärmen wird es zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, wovon einige Tropfen mit vielem Wasser verdünnt und in zwei Portionen getheilt sowohl durch gelbes als auch durch rothes Blutlaugensalz blau gefärbt und gefällt werden. Wird der übrige Theil der salzsauren Lösung mit einer reichlichen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, so darf hierdurch nur eine weisse Trübung (Schwefel) eintreten. Wird etwas von dem Präparate mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht und filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure durch Höllensteinlösung gelb, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird, und nach Ansäuerung mit reiner Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser weder sogleich, noch beim Erwärmen eine Fällung erleidet (eine gelbe Trübung und Fällung würde auf Arsengehalt hinweisen vgl. § 401).

Weisses phosphorsaures Eisen.

b. Phosphorsaures Eisenoxyd. (*Ferrum phosphoricum album; Ferrum oxydatum phosphoricum; Phosphas ferricus*). Man löst 4½ Gewichtsth. krystallisirtes officinelles phosporsaures Natron in der doppelten Menge heissen Wassers auf, verdünnt die Lösung mit der 6—8fachen Menge kalten destillirten Wassers und fügt dann allmälig unter Umrühren 5 Gewichtsth. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gewicht hinzu. Der Niederschlag ist weiss, die darüber stehende Flüssigkeit reagirt erheblich sauer durch Bildung von saurem dreibasisch-

phosphorsauren Natron, nämlich (unter Zugrundlegung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente):



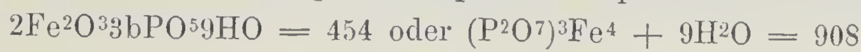
$$\overbrace{Fe^2O^33SO^3 + 500\,Aq.}^{700} + \overbrace{2(HO2NaO,cPO^524HO)}^{716,8} = (Fe^2O^3cPO^5 + Aq.) + 3NaOSO^3 + NaO2HO,cPO^5 + Aq.$$

Man giesst den Niederschlag auf ein Seihetuch, süsst ihn zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus, presst aus, lässt in warmer Luft vollends trocken werden und zerreibt endlich zu einem feinen Pulver. Die Ausbeute wird gegen 1¼ Gewichtsth. betragen. Die Zusammensetzung des Präparats entspricht den Verhältnissen $Fe^2O^3cPO^5 + 4HO = 187$ oder $(PO^4)^2Fe^2 + 4H^2O = 374$.

Es ist ein geruchloses weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche; beim Erhitzen giebt es Wasser ab, sintert zusammen und wird braun; es ist in Wasser und in einer Auflösung von officinellem phosphorsauren Natron unlöslich. Von wässeriger Phosphorsäure wird es gelöst; die Lösung (in dem Verhältnisse von 2½ : 30 bereitet) wurde ehemals unter dem Namen *Liquor Ferri phosphorici Schobelti* als Arzneimittel angewandt. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit aufgenommen, wovon ein wenig nach geschehener Verdünnung mit vielem Wasser durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird, nicht aber durch rothes. Wird der übrige Theil der Lösung mit überschüssigem guten Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf keine andere als eine rein weisse Trübung (Schwefel) erfolgen. Wird eine andere Portion von dem Präparate mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht, so wird es rothbraun, giebt aber ein farbloses Filtrat, welches, mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, durch Höllensteinlösung gelb, durch ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird, durch Schwefelwasserstoffwasser weder bald, noch beim Erwärmen eine Veränderung erleidet.

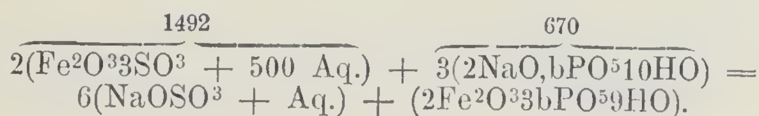
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.

c. Pyrophosphorsaures Eisenoxyd oder zweibasisch-phosphorsaures Eisenoxyd. (*Ferrum pyrophosphoricum oxydatum*). Man löst 10 Gewichtstheile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron oder den Glührückstand von 16 Th. krystallisirtem officinellen phosphorsauren Natron in der 25—30fachen Menge reinen Wassers auf und mischt dazu unter fortdauerndem Umrühren in einem dünnen Strahle 22 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gewicht, welche aber keinen Ueberschuss an freier Säure enthalten darf, oder an deren Stelle eine filtrirte Lösung von 4½ Th. sublimirtem Eisenchlorid in der 10fachen Wassermenge. Es entsteht ein weisser Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit ist neutral. Bei Vorhandensein von freier Säure wird der Niederschlag grösstentheils in gewöhnliches phosphorsaures Eisenoxyd umgewandelt und die Flüssigkeit reagirt dann stark sauer. Der Niederschlag wird in einem Seihetuche gesammelt, wiederholt ausgesüsst, ausgepresst, bei 100—120° C. getrocknet und zerrieben. Die Zusammensetzung des Präparats entspricht den Verhältnissen:



$$2Fe^2O^33bPO^59HO = 454 \text{ oder } (P^2O^7)^3Fe^4 + 9H^2O = 908$$

und der Vorgang bei dessen Entstehung folgenden Gleichungen:



$$\overbrace{2(Fe^2O^33SO^3 + 500\,Aq.)}^{1492} + \overbrace{3(2NaO,bPO^510HO)}^{670} = 6(NaOSO^3 + Aq.) + (2Fe^2O^33bPO^59HO).$$

Es ist ein geruchloses weisses Pulver, welches beim Erhitzen zusammensintert, aber seine weisse Farbe beibehält. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber von einer Lösung von gewöhnlichem officinellen phosphorsauren Natron theilweise aufgenommen, was daraus erkenntlich, dass die abfiltrirte Flüssigkeit nach geschehener Ansäuerung durch Salzsäure beim Zusatze von etwas aufgelöstem gelben Blutlaugensalze sich blau färbt. Von verdünnter Salzsäure wird es vollständig zu einer gelben Flüssigkeit aufgenommen, welche gegen Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoffwasser sich wie die gleiche Lösung des gewöhnlichen (dreibasisch-) phosphorsauren Eisenoxyds verhält. Mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron gekocht, nimmt es eine rothbraune Farbe an und giebt auch

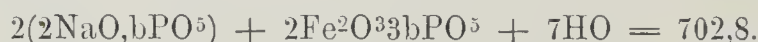
ein ebenso gefärbtes Filtrat, welches bei schwacher Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure fast farblos wird und hierauf durch Höllensteinlösung eine weisse Fällung erleidet.

*Ferro-Natrum pyrophosph. solutum.*

d. Wird zu einer kalt gesättigten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron unter stetem Umschütteln eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche aber durchaus keine freie Säure enthalten darf (vgl. S. 626), oder eine verdünnte Lösung von sublimirtem Eisenchlorid allmälig zugefügt, bis der entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, und die Flüssigkeit dann von der geringen Menge ungelösten Niederschlages abfiltrirt, so stellt das Filtrat den sogenannten *Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici* dar, eine klare, farblose Flüssigkeit von schwach-salzigem Geschmacke, schwach-alkalischer Reaction, welche durch Blutlaugensalz, Rhodankalium und kohlensaure Alkalien nicht verändert, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwärzlichgrün, durch Gallustinctur violett gefärbt und gefällt wird. Nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure bringt gelbes Blutlaugensalz eine blaue Färbung und Fällung hervor. — Das Mittel wird am zweckmässigsten *ex tempore* bereitet, jedenfalls aber unter Verwendung von Eisenlösungen, welche keine freie Säure enthalten, da das pyrophosphorsaure Eisenoxyd hierdurch leicht in unlösliches gewöhnliches phosphorsaures Eisenoxyd übergeführt wird.

*Ferro-Natrum pyrophosphor. siccum.*

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron (*Ferro-Natrum pyrophosphoricum*) wird auch in trockener Form angewandt, und zu diesem Zwecke entweder durch Eintrocknen einer mit frischbereitetem ungetrockneten pyrophosphorsauren Eisenoxyd im Ueberschuss digerirten und dann vom Ungelösten abfiltrirten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auf flachen Schüsseln in gelinder Wärme, oder durch Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist bereitet. Es stellt zerrieben ein gelblichweisses Pulver dar, welches in Wasser zu einer weisslichtrüben, aber allmälig sich aufklärenden Flüssigkeit löslich ist. Die filtrirte Lösung verhält sich gegen Reagentien wie im Vorhergehenden angegeben. — Das durch Fällung mit Weingeist gewonnene und dann bei + 100° C. getrocknete Präparat hat nach Fleitmann und Henneberg die Zusammensetzung:



$$2(2NaO,bPO^5) + 2Fe^2O^3 3bPO^5 + 7HO = 702,8.$$

*Ferrum pyrophosphoricum c. Ammono-citrico.*

e. Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd geht auch mit citronsaurem Ammon eine in Wasser lösliche Verbindung ein, welche von Ph. Germ. 1872 unter dem Namen *Ferrum pyrophosphoricum c. Ammono citrico* aufgenommen worden ist. Behufs der Herstellung dieses Präparats wird der in der oben beschriebenen Weise durch Wechselzersetzung von 10 Gewth. krystallisirtem phosphorsauren Natron (oder dem Glührückstande von 16 Th. offic. phosphorsauren Natron) und 22 Gewth. offic. schwefelsaurer Eisenoxydlösung erzeugte und durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen ausgesüsste Niederschlag in eine erwärmte und durch Ueberschuss von Salmiakgeist entsäuerte Lösung von 3 Gewth. krystallisirter Citronsäure unter Umschütteln eingetragen. Die allmälig klar gewordene Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, der Syrup darauf auf Porcellanteller aufgestrichen und vollends eingetrocknet.

## 6. Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.



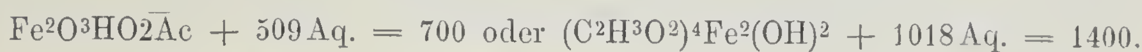
$$Fe^2O^3 6HO 3PO = 251 \text{ oder } (PO^2H^2)^6 Fe^2 = 502.$$

(*Ferrum oxydatum hypophosphorosum. Hypophosphis ferricus.*)

§ 314. Dieses Präparat, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen ist, wird durch kalte Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche keine freie Säure enthält (vgl. S. 626), durch eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Natron bereitet. Es stellt ein gelblich-weisses Pulver dar, ist geruchlos, giebt beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder unter starkem Aufblähen selbstentzündliche phosphorische Dämpfe. Von verdünnter Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche durch

gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird. Es ist in einem Ueberschusse sowohl der Eisenoxydlösung als auch der Lösung des unterphosphorigsauren Natrons löslich; geht auch mit citronsaurem Ammon eine lösliche Verbindung ein (*Ferrum hypophosphorosum cum Ammono citrico.* Vgl. Wiggers's Jahresber. 1871, S. 250).

### 7. Essigsaure Eisenoxydflüssigkeit.



$Fe^2O^3HO2\bar{A}c + 509 Aq. = 700$ oder $(C^2H^3O^2)^4Fe^2(OH)^2 + 1018 Aq. = 1400.$

(*Ferrum oxydatum aceticum solutum; Liquor ferri oxydati acetici.*)

§ 315. Man verdünnt in einem Gefässe von passender Grösse 8 Th. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. mit der 20fachen Menge reinem Wasser und giesst dazu unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe (oder unter Umschütteln, wenn man eine weitmündige Flasche benutzt) 10 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von einem spec. Gewicht = 1,33 (vgl. S. 626). Nachdem alle Eisenoxydlösung eingetragen ist, prüft man mittelst eines Streifens rothen Lackmuspapiers, ob das Ammoniak vorwaltet, gegenfalls noch etwas zugesetzt werden müsste. (Bei richtiger Beschaffenheit der Materialien wird bei obigen Verhältnissen das Ammoniak sicherlich vorwalten). Man lässt hierauf die Mischung längere Zeit ruhig stehen, lässt dann mittelst eines zweischenkeligen Hebers die überstehende Flüssigkeit abfliessen (vgl. S. 623 Anm.), bringt den schlammigen Absatz auf ein genässtes doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand und befördert durch zuweiliges Rütteln das Abfliessen der Flüssigkeit. Wenn nichts mehr abfliesst, wird der Niederschlag in den Topf zurückgebracht, von Neuem mit Wasser angerührt, absetzen gelassen u. s. w. wie im Vorhergehenden verfahren. Diese Operationen werden 5—6 mal wiederholt, bis endlich die abfliessende Flüssigkeit bei der Prüfung mit Chlorbaryumlösung augenblicklich keine Trübung erfährt. Man schürt hierauf den Inhalt des Seihetuches zusammen, fasst die vier Zipfel desselben zusammen, schnürt es unterhalb der Zipfel mit Bindfaden, legt den also gebildeten Ballen umgekehrt, d. h. mit den Zipfeln nach unten, in das zweite Tuch, dessen Zipfel dann über einander geschlagen werden, und bringt ihn endlich unter die Presse, indem man den Druck nur sehr allmälig mit grosser Vorsicht darauf einwirken lässt. Sobald auch unter dem stärksten Drucke nichts mehr abfliesst, öffnet man die Presse, nimmt den Kuchen heraus, entfernt zunächst das äussere Tuch, fasst dann das innere bei den Zipfeln und sucht den Inhalt durch starkes Schütteln und Klopfen möglichst aufzulockern. Man schnürt hierauf fester zusammen, hüllt den Ballen in ein neues trockenes zweites Tuch ein und presst zum zweiten Male. Man wiederholt dieses Manöver noch 1—2 mal, bis der Eisenniederschlag eine zwischen den Fingern leicht bröcklige, wenig feuchte Masse darstellt, und dessen Gewicht nur noch ungefähr die Hälfte der in Arbeit genommenen schwefelsauren Eisenoxydflüssigkeit beträgt. Die zerbröckelte Masse wird hierauf in ein passendes weitmündiges Gefäss (am besten einen Setzkolben) gethan und mit nahehin 4 Th. Essigsäure vermischt, deren Gehalt an wasserleerer Essigsäure 40 %, an Essigsäurehydrat 48 % beträgt, deren spec. Gewicht bei + 15° somit = 1,06. (Hat man eine solche Säure nicht zur Hand, so kann zwar auch die officinelle verdünntere Essigsäure mit einem Gehalt von 30 % an Essigsäurehydrat benutzt werden; man muss aber in solchem Falle von letzterer 6 Th. anwenden, und der Niederschlag muss um so mehr entwässert sein). Man lässt das Ganze unter öfterem Umschütteln durch einige Tage in gegenseitiger Berührung, legt dann den Kolben auf einen Strohkranz so geneigt als möglich um und giesst nach abermals 24 Stunden die klare Flüssigkeit in das tarirte Aufnahmegefäss ab, der Rest wird filtrirt und das Filter mit etwas Wasser ausgesüsst, das letztere Filtrat aber für sich aufgefangen und, wenn es später als nöthig sich herausgestellt, zur Regulirung des spec. Gew. verwendet. Letzteres soll bei + 15° C. 1,134—1,138 betragen. Das also gewonnene Präparat, gegen 9—10 Theile betragend, stellt eine klare Flüssigkeit von dunkelbraunrother Farbe, nach Essigsäure riechend, mit Weingeist ohne Trübung mischbar, beim Erhitzen einer Probe in einem Reagircylinder sich aber stark trübend, dar. Der Eisengehalt beträgt nahehin

Essigsaures Eisenoxyd.

8 Proc. — Die sonstige gute Beschaffenheit eines nicht selbst bereiteten Präparats wird wie nachstehend ermittelt.

Man verdünnt in einem kleinen Setzkolben 4—5 Grm. von dem Präparate mit dem mehrfachen Volum destillirten Wassers, giebt Aetzammoniakflüssigkeit in erheblichem Ueberschusse hinzu, schüttelt, erwärmt bis zum Sieden und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, darf durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction, weder vor noch nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure erleiden (Abwesenheit von Kupfer, Zink) und beim Verdunsten weder einen verkohlenden, noch einen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Abwesenheit von Fruchtsäuren, Zucker u. dergl.).

---

Durch Verdunstenlassen der vorstehenden essigsauren Eisenoxydlösung auf flachen Tellern bei sehr gelinder Wärme erhält man das trockene essigsaure Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum aceticum siccum*); zerrieben ein glänzendes braunrothes Pulver, nach Essigsäure riechend, besonders beim Erwärmen, in Wasser langsam löslich, mehrentheils mit Zurücklassung einer geringen Menge drittel-essigsauren Eisenoxyds, zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche mit Weingeist ohne Trübung mischbar ist.

## 8. Eisenweinstein.

(*Ferrum tartarisatum; Ferro-Kali tartaricum; Tartarus martiatus; Tartras ferrico-kalicus.*)

Eisenweinstein.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.

§ 316. Man verdünnt in einem passenden Gefässe 8 Gewichtsth. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gewicht mit der 10fachen Menge Wasser und trägt in diese Mischung allmälig unter Umrühren mit einem Glas- oder Holzstabe 10 Th. schwefelsaure Eisenoxydflüssigkeit von 1,33 spec. Gew. (vgl. S. 626) ein. Man lässt absetzen, giesst nach einiger Zeit die überstehende klare Flüssigkeit ab, bringt den Rückstand auf ein leinenes Seihetuch, befördert durch zuweiliges Rütteln das Abfliessen der Flüssigkeit, giesst dann von Neuem Wasser auf, lässt abermals abfliessen u. s. f., bis das Abfliessende geschmacklos sich zeigt. Man entleert hierauf den breiigen Niederschlag in eine Porcellanmensur, fügt 3 Th. feingepulverten kalkfreien Weinstein hinzu und digerirt unter zuweiligem Umrühren in gelinder Wärme, bis Alles oder fast Alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst ist. Man giesst diese von dem etwaigen geringen Bodensatze in eine flache Porcellanschaale ab und lässt zunächst in etwas höherer, zuletzt bei sehr gelinder Wärme verdunsten, wobei man, wenn die Flüssigkeit dicklich geworden, dieselbe zum öfteren mit einem Porcellanspatel über die Wandungen der Schaale ausbreitet. Nach vollständiger Austrocknung stellt das Präparat eine leicht ablösbare glänzende, schuppige, braune Masse dar, welche zerrieben ein krümeliges Pulver von bräunlich-grünlicher Farbe liefert. Der also gewonnene Eisenweinstein hat die Zusammensetzung $KOFe^2O^3T$, ist in Wasser vollständig löslich zu einer, wenn verdünnt, bräunlich-gelblichen, wenn concentrirt, grünlich-gelben Flüssigkeit, worin verdünnte Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien in der Kälte keinen Niederschlag veranlassen, und nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz eine blaue, Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss eine rein weisse Trübung (Schwefel) bewirken. — Eine mehr gelbe als bräunlich-grüne Farbe des Präparats im zerriebenen Zustande deutet auf eine zu starke Erwärmung beim Verdampfen, welche die Reduction einer bedeutenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul auf Kosten der Weinsäure zur Folge hat. Das Präparat löst sich dann auch nur sehr unvollständig in Wasser auf.

Man erkennt den Eisenweinstein als solchen ausser an den beschriebenen Verhältnissen nicht minder an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf einem Eisenblech oder in einem kleinen Porcellantiegel — er erweicht, bläht sich auf, verkohlt endlich unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach ver-

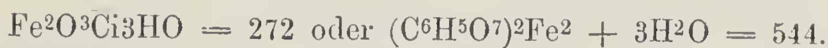
brennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, dessen wässeriger Auszug alkalisch reagirt, und welcher mit Salzsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt ein Filtrat liefert, worin die üblichen Reagentien sogleich Eisen nachweisen. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem oben beschriebenen Verhalten auf nassem Wege.

---

Eine andere Art von Eisenweinstein sind die sogenannten Stahlkugeln (*Globuli martiati s. Tartari ferruginosi, Tartarus ferruginosus crudus*). Man schüttet in eine gusseiserne Schaale 5 Th. gepulverten käuflichen Weinstein und 1 Th. feine Eisenfeile, mischt gut untereinander, fügt unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so viel heisses Wasser hinzu, als erforderlich, um das Ganze in einen sehr steifen Brei zu verwandeln, und erwärmt gelinde. Die Oxydation des Eisens zunächst auf Kosten des Wassers beginnt alsbald unter Entwickelung von eigenthümlich riechendem Wasserstoffgas, wodurch das Gemisch aufschwillt und in eine äusserst poröse Masse verwandelt wird, welche, dadurch dem atmosphärischen Sauerstoff sehr zugänglich, diesen rasch absorbirt und eine schwarze Farbe annimmt. Durch zeitweiliges Umrühren kann dieses noch mehr befördert werden. Sobald das Ganze durch und durch schwarz geworden, was unter den erwähnten begünstigenden Verhältnissen binnen einigen Tagen geschieht, wird es durch Wasser und Wärme in eine Masse von Pillenmasseconsistenz verwandelt und in Kugeln von beliebiger Grösse und Schwere geformt, welche, der Luft ausgesetzt, bald erhärten. Stahlkugeln.

Es sind glänzende schwarze Kugeln, ohne Rostflecke, ein grünlich-schwarzes Pulver gebend, das in vielem Wasser zum grössten Theil löslich ist und im Wesentlichen aus weinsaurem Eisenoxyduloxyd und weinsaurem Kali besteht. Es liefert mit Wasser eine trübe Lösung, welche filtrirt schwarzgrün erscheint und bei starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau wird. Bei der Prüfung auf trockenem Wege verhält es sich ganz wie oben vom reinen Eisenweinstein angegeben.

## 9. Citronsaures Eisenoxyd.



$Fe^2O^3Ci3HO = 272$ oder $(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 3H^2O = 544$.

(*Ferrum citricum oxydatum, Citras ferricus.*)

§ 317. a. Citronsaures Eisenoxyd wird bereitet, indem man das durch Fällung von 10 Gewth. schwefelsaurer Eisenoxydflüssigkeit in der beim Eisenweinstein (S. 632) angegebenen Weise gewonnene breiige Eisenoxydhydrat in eine Lösung von 3 Th. krystallisirter Citronsäure in der doppelten Menge Wassers einträgt, die Mischung an einem lauwarmen Orte unter öfterm Schütteln durch einige Tage digerirt, dann, wenn nöthig, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupsdicke verdunsten lässt und den Syrup schliesslich auf flachen Tellen eintrocknet. Citronsaures Eisenoxyd.

Das also gewonnene Präparat stellt durchscheinende, hellbraunrothe, unkrystallinische, schuppenförmige Massen oder, wenn zerrieben, ein Pulver von röthlichgelber Farbe dar, ist geruchlos, von mildem eisenhaftem Geschmacke, in Wasser mit gelblicher Farbe löslich, nicht in Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Aetzammoniak nicht gefällt, wohl aber durch Aetzkalilösung. Ein Tropfen von der wässerigen Lösung vielem Wasser zugesetzt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch einige Tropfen aufgelösten gelben Blutlaugensalzes tiefblau gefärbt zu werden.

Die Echtheit und gute Beschaffenheit eines nicht selbst gewonnenen Präparats kann ausserdem noch durch folgende Prüfungen festgestellt werden:

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erhitzt etwas von dem Präparate auf Platinblech über der Weingeistflamme allmälig bis zum Glühen und unterhält dies eine kurze Weile — es verkohlt ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt schliesslich rothes Eisenoxyd, welches nach dem Erkalten mit einem Tropfen Wasser befeuchtet beim Berühren mit Curcumapapier dieses nicht bräunt, auch auf dem Oehre des Platindrahts in der Löthrohrflamme erhitzt, dieser weder eine gelbe noch bläuliche Färbung ertheilt — Abwesenheit von Natron- und Kalisalzen.

Man übergiesst in einem Setzkölbchen einige Gramme von dem Präparate mit der 5fachen Menge Wasser, senkt zeitweilig den Kolben in heisses Wasser und schüttelt zu wiederholten Malen — die Auflösung muss vollständig oder mit nur geringem Rückstande vor sich gehen — Abwesenheit einer übermässigen Menge von Eisenoxydhydrat.

Man giebt zu der noch warmen Lösung unter Umschütteln tropfenweise Aetzkalilauge bis zur alkalischen Reaction, d. h. bis ein in die Mischung getauchter Glasstab beim Betupfen von Curcumapapier letzteres bräunt — es darf hierbei kein Geruch nach Ammoniak sich wahrnehmen lassen.

Man giebt die alkalisch reagirende Mischung auf ein Filter, lässt abfliessen, spült das Filter nebst Inhalt einige Male mit reinem Wasser aus, theilt das Filtrat in zwei Theile, dampft den einen Theil bis auf die Hälfte oder noch weiter ein, übersättigt dann mit Essigsäure und stellt die saure Mischung unter zuweiligem Umschütteln bei Seite — es darf auch nach längerer Zeit kein krystallinischer Niederschlag sich einstellen, welcher auf die Anwesenheit von Weinsäure hinweisen würde.

Man neutralisirt die zweite Hälfte von der alkalischen Flüssigkeit unmittelbar mit Essigsäure, fällt mit einer Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk aus, filtrirt und erhitzt das Filtrat bis zum Sieden — eine hierbei eintretende Trübung giebt die Citronsäure zu erkennen (Nachweis der Citronsäure).

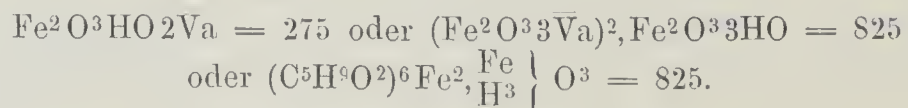
*Ferrum citricum ammoniatum.*

b. Citronsaures Eisenoxyd-Ammon (*Ferrum citricum ammoniatum Ph. Germ.*) wird erhalten, wenn man zunächst wie im Vorhergehenden verfährt, darauf aber zur Lösung des Eisenoxydhydrats nicht 3 sondern 4½ Theile Citronsäure verwendet, die gewonnene Lösung mit Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Flüssigkeit schliesslich in der obigen Weise zur Trockene bringt. Das Präparat ist $2(Fe^2O^3\bar{C}i) + HO2AmO,\bar{C}i + Aq.$*)

Das also gewonnene Präparat bildet grünlich-braungelbe Schuppen oder, wenn zerrieben, ein braungelbes Pulver, ist hygroskopisch, in Wasser sehr löslich, nicht in Weingeist und Aether, giebt beim Erhitzen Ammoniak aus, besonders nach Zusatz von Aetzkalilauge, verhält sich den übrigen Reagentien gegenüber der vorhergehenden ähnlich.

*) Die in: Erkennung und Prüfung der chem. Präparate der Reichspharmakopöe etc. (1873) gegebene Formel ist nach dieser Richtung hin zu berichtigen.

## 10. Baldriansaures Eisenoxyd.



$$Fe^2O^3HO2Va = 275 \text{ oder } (Fe^2O^33\bar{V}a)^2, Fe^2O^33HO = 825$$

$$\text{oder } (C^5H^9O^2)^6Fe^2, \left.\begin{matrix}Fe\\H^3\end{matrix}\right\} O^3 = 825.$$

(*Ferrum oxydatum valerianicum.*)

*Ferrum valerianicum.*

§ 318. Man giebt 6 Gewth. offic. schwefelsaurer Eisenoxydlösung in einen Setzkolben, tröpfelt officinellen Salmiakgeist so lange ein, als die alsbald entstehende Trübung bei anhaltendem Schütteln noch verschwindet (man wird nahehin anderthalb Gewth. davon bedürfen) und vermischt dann die dunkelgelbrothe Flüssigkeit, ebenfalls unter stetem Umschütteln, mit zwei Gewichtsth. dreifach-

gewässerter Baldriansäure, welche zuvor mit einer heissen Läsung von 2½ Gewth. krystallisirten kohlensauren Natrons in der 5fachen Menge heissen Wassers fast neutralisirt worden. Man sammelt nach einiger Zeit den Niederschlag in einem Filter, süsst denselben wiederholt mit wenigem kalten Wasser aus und lässt auf einer Thonplatte bei gelinder Wärme trocken werden.

Zerrieben stellt das Präparat ein ziegelrothes, krümeliges Pulver dar, welches stark nach Baldriansäure riecht. Wird eine Probe davon in einem dünnen Porcellanschälchen erhitzt, so schmilzt es zunächst, giebt entzündliche Dämpfe aus und hinterlässt zuletzt reines Eisenoxyd (gegen 29 %), das, wenn ein käufliches Präparat vorliegt, an Wasser und verdünnter Essigsäure nichts abgeben darf. Mit Wasser ist das Präparat nur nach vorgängigem Befeuchten mit Weingeist mischbar, darin aber nicht löslich; wird die wässerige Mischung bis zum Kochen erhitzt, dann filtrirt, so ist das Filtrat farblos, röthet Lackmuspapier und wird durch Aetzammoniak weder vor, noch bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser getrübt.

*Ferrum valerianicum solubile.*

Das sogenannte *Ferrum valerianicum solubile* von Hanbury ist, nach Sutton, neutrales oder normales baldriansaures Eisenoxyd ($Fe^2O^3 3\bar{V}a + 10HO$ oder $[C^5H^9O^3]^3Fe + 5H^2O = 449$), welches zwar nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist löslich ist. Es wird erhalten durch Ausfällung einer vollkommen neutralen concentrirten wässerigen Lösung von baldriansaurem Natron mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche keine überschüssige Säure enthält, Absetzenlassen des entstandenen Niederschlags, Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, Wiederaufgeben von kaltem Wasser, womit der Niederschlag jedesmal durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird. Zuletzt wird der Niederschlag zu dünnen Schichten auf Glas- oder Porcellantellern ausgebreitet und an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. In der Wärme und gegen Wasser verhält es sich wie das vorhergehende Präparat (vgl. Wiggers's Jahresber. 1866, S. 211).

## 11. Milchsaures Eisenoxydul.



$FeO\bar{L}3HO$ oder $FeO,C^6H^5O^5 3HO = 144$ oder $(C^3H^5O^3)^2Fe + 3H^2O = 288$.

(*Ferrum oxydulatum lacticum, Lactas ferrosus.*)

**Milchsaures Eisenoxydul.**

§ 319. Man stellt genau nach der S. 327 beschriebenen Weise eine Auflösung von milchsaurem Natron in Weingeist dar und fügt dazu so viel von einer frisch bereiteten concentrirten wässerigen Lösung von Eisenchlorür zu, als zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Natronsalzes erforderlich ist. Diese Eisenchlorürlösung bereitet man auf die Weise, dass man für je 10 Th. bei der Milchsäurebildung verbrauchten zweifach-kohlensauren Natrons 16 Th. Salzsäure von 1,124 spec. Gew. (also von 25 % Säuregehalt) abwägt, diese mit der Hälfte Wasser verdünnt, dann mit 3¼ Gewichtsth. Eisenfeile zunächst kalt, darauf in der Wärme bis zum Aufhören aller Gasentwickelung digerirt und endlich noch warm filtrirt.

Das Gemisch, anfangs klar, wird in einer weitmündigen Glasflasche durch 24 Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit das in Folge Wechselzersetzung entstandene milchsaure Eisenoxydul krystallinisch sich abscheidet. Man macht mittelst eines hölzernen Stabes das an den Wänden des Gefässes auskrystallisirte Salz los, giesst das Ganze auf ein Seihetuch von nicht sehr dichter gebleichter Leinwand, lässt abfliessen, was man durch zuweiliges Umrühren befördern kann, zerrührt den Rückstand mit einer neuen Portion rectificirten Weingeistes, lässt abermals abtropfen, bindet dann das Tuch zu einem Ballen zusammen und bringt diesen unter die Presse, welche man sehr allmälig und anfangs mit grosser Vorsicht anzieht. Man kann auch den krystallinischen Niederschlag,

nachdem der grössere Theil der überstehenden Flüssigkeit abgegossen oder mittelst eines Hebers abgelassen worden, in einen Verdrängungstrichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen wird, bringen, darin gut abtropfen lassen, dann rectificirten Weingeist aufgiessen, von Neuem abtropfen lassen und nun auspressen. Der fest zusammengepresste Kuchen wird zwischen den Fingern zerbröckelt, in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet, bei mässiger Wärme vollends ausgetrocknet, endlich zerrieben.

Aus den geistigen Mutterlaugen wird durch Abdestilliren der Weingeist wieder gewonnen.

Dessen Erkennung und Prüfung. Das in der vorgeschriebenen Weise gewonnene milchsaure Eisenoxydul stellt ein grünlich-weisses krystallinisches Pulver dar, ist luftbeständig, besitzt einen süsslichen eisenhaften Geschmack, enthält in 100 Th. 25 Eisenoxydul, 55,8 Milchsäure und 19,2 Wasser. Es ist in 48 Th. kalten Wassers, viel mehr in heissem, mit gelblichgrünlicher Farbe, nicht in Weingeist löslich. Die klar filtrirte wässerige Lösung wird durch gelbes Blutlaugensalz gebläut, durch aufgelöstes essigsaures Bleioxyd nicht getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure, Wein-, Citron- und Aepfelsäure), durch Aetzkalilösung aber gefällt. Wird das letztere trübe Gemisch filtrirt, das Filtrat mit reiner Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und nun auf einer flachen Porcellanschaale oder Untertasse bei der Temperatur des kochenden Wassers eingetrocknet — so darf hierbei keine Verkohlung sich zeigen (Abwesenheit von Gummi und Zucker).

Die Identität und ebenso die Reinheit des milchsauren Eisenoxyduls geht hinreichend aus den eben beschriebenen Verhältnissen und ausserdem aus dem Verhalten in der Hitze hervor. Wird nämlich eine kleine Probe davon auf Platinblech oder in einer kleinen flachen Porcellanschaale über der Weingeistflamme erhitzt, so verkohlt es zunächst unter Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruchs, verbrennt dann unter Zurücklassung von rothem Eisenoxyd, welches zugesetztem Wasser keine alkalische Reaction ertheilt (Abwesenheit organischsaurer Alkalisalze).

## 12. Eisen und Chlor.

Eisen geht mit Chlor zwei Verbindungen ein, welche den beiden basischen Sauerstoff-Eisenverbindungen entsprechen, nämlich: Eisenchlorür, *Chloretum ferrosum*, = FeCl = 63,5 oder $FeCl^2$ = 127, und Eisenchlorid, *Chloretum ferricum*, = $Fe^2Cl^3$ = 162,5 oder $Fe^2Cl^6$ = 325. Beide Verbindungen können in wässeriger Lösung, in fester wasserhaltiger krystallinischer und in fester wasserfreier krystallinischer Form existiren und sind auch in diesen verschiedenen Formen Gegenstände der pharmaceutischen Praxis.

Eisenchlorür. § 320. a. Flüssiges Eisenchlorür (*Ferrum chloratum solutum*, *Liquor ferri chlorati*, ehemals auch *Liquor ferri muriatici oxydulati*) wird bereitet, indem man in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden 1 Gewichtsth. Eisenfeile oder auch Eisendrehspähne mit einer Mischung aus 5 Gewichtsth. reiner Salzsäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,124) und halbsoviel destillirtem Wasser zunächst in der Kälte, darauf in der Wärme so lange digerirt, als noch Gasentwickelung wahrgenommen wird. Wenn dieses nicht mehr der Fall ist, filtrirt man noch warm in ein anderes tarirtes Gefäss ab, worin vorgängig ein wenig Salzsäure (etwa 1/10 von der ursprünglich angewandten Menge) gebracht worden, und süsst nach Abfluss der Flüssigkeit Kolben und Filter sorgfältig durch successives Nachgiessen von soviel Wasser, dass das Gewicht des ganzen Filtrats 9 Gewichtsth. betrage. — Dieses letztere stellt nun eine klare blassgrüne Flüssigkeit dar, deren spec. Gew. zwischen 1,226 und 1,230, und deren Eisengehalt

10 % beträgt. Die chemische Constitution entspricht somit dem Verhältnisse FeCl + 216½ Aq. = 280 oder $FeCl^2$ + 433 Aq. = 560. Die Flüssigkeit wird durch Weingeist nicht getrübt.

b. Trockenes wasserhaltiges Eisenchlorür (*Ferrum chloratum Ph. Bor. Ed. VI.*, ehemals *Ferrum muriaticum oxydulatum*) wird gewonnen, indem man eine beliebige Menge von dem vorhergehenden flüssigen Präparate in einer Porcellanschaale im Sandbade oder, wenn letztere umstrickt ist, über der Gaskochlampe verdunsten lässt, anfangs bei ziemlichem Feuer, zuletzt, wenn der Inhalt der Schaale dicklich zu werden beginnt, bei vermindertem Feuer, bei welchem Zeitpunkte auch erst mit dem Umrühren mit einem Porcellanspatel begonnen wird, erhitzt. Man fährt damit fort, bis eine herausgenommene Probe der dickbreiigen krystallinischen Masse, auf kaltes Porcellan gebracht und darauf mit dem Spatel ausgebreitet, zu einem trockenen grünlichen Salzpulver erstarrt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man die Schaale vom Feuer, setzt dieselbe auf einen Strohkranz und rührt bis zum vollständigen Erkalten um. Das Präparat wird hierauf in das bereit stehende trockene Aufnahmegefäss gefüllt und dieses mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen. Es wird von 100 Theilen verwandten flüssigen Eisenchlorürs zwischen 26—28 Th. betragen. — Es ist ein krystallinisch-krümeliges Pulver von blassbläulichgrüner Farbe (wenn frisch bereitet) oder auch gelblichgrünlicher Farbe (nach längerer Aufbewahrung und bei solcher Farbe nicht ganz unerheblich oxyd- und chloridhaltig), enthält nahehin 25 % Wasser. Wird das frisch dargestellte Präparat, nach dem Vorschlage von H. Hager, alsbald auf Porcellantellern in dünner Schicht ausgebreitet sommerszeit durch mehrere Stunden den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt und dabei durch zeitweiliges Umrühren die Oberfläche öfters erneuert, so geht es unter weiterer Abgabe von Wasser und Reduction allen während des Verdampfens entstandenen Oxyds und Chlorids in ein fast weisses Pulver über, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen FeCl + 2HO = 81,5 oder $FeCl^2$ + $2H^2O$ = 163 entspricht, somit nahehin 22 Proc. Wasser enthält. — Die aus heisser conc. Lösung durch langsames Abkühlen abgeschiedenen Krystalle (wasserklare blassbläulichgrüne rhombische Säulen mit abgestumpften Randkanten oder auch rhombische Oktaëder) sind FeCl4HO = 99,5 oder $FeCl^2$ + $4H^2O$ = 199, enthalten somit 36,6 Proc. Wasser, sind sehr hygroskopisch und zerfliesslich bei Luftzutritte, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorid und Oxyd, lassen sich daher auch in dieser Form nicht vorräthig halten. Das abgedampfte Präparat ist in Wasser und Weingeist löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren klar und grünlich gefärbt erscheint. Die spirituöse Lösung war ehemals unter dem Namen *Tinctura ferri muriatici* officinell. In Aether ist es unlöslich.

Wasserleeres Eisenchlorür.

c. Wasserleeres Eisenchlorür wird erzeugt, wenn man über in einem Porcellanrohre bis zum Glühen erhitzte Eisendrehspähne trockenes Chlorwasserstoffgas strömen lässt, oder ein Gemenge aus 1 Th. feinem Eisenpulver und 2 Th. fein zerriebenem, vollkommen trockenem Salmiak in einem Arzneiglase mit nicht allzudickem Boden, welches man in einem Tiegel mit Sand umgiebt, allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, dabei so lange erhält, als noch brennbares Gas aus dem Glase ausströmt, dann den Tiegel aus dem Feuer nimmt, die Oeffnung des Glases mit einem Kreidestöpsel verschliesst und das Ganze erkalten lässt. Es entweicht im ersten Falle Wasserstoffgas, im zweiten Ammoniakgas, Stickgas und Wasserstoffgas, und es bleibt wasserleeres Eisenchlorür zurück, im letzterem Falle in Gestalt einer aus zarten, grauweissen, seideglänzenden Blättchen bestehenden lockeren Masse. — Bei der fabrikmässigen Gewinnun der Chlorwasserstoffsäure aus gusseisernen Cylindern findet sich gewöhnlich die innere obere Wölbung der Cylinder mit einer dicken krystallinischen Kruste von wasserleerem Eisenchlorür, welche sich leicht ablösen lässt, bedeckt.

---

Erkennung und Prüfung des Eisenchlorürs.

Man erkennt das Eisenchlorür in seinen verschiedenen Formen theils am äusseren Ansehen, theils an dem Verhalten der sehr verdünnten wässerigen Lösung gegen Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und von Höllenstein. Das erstere Reagens veranlasst einen blauen, das zweite einen käsigweissen Niederschlag. Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus dem Verhalten der concentrirten und

filtrirten Lösung gegen viel Schwefelwasserstoffwasser und gegen Weingeist. Das erstere Reagens darf nur eine geringe milchigte Trübung (ausgeschiedener Schwefel aus dem Reagens in Folge eines nie fehlenden Gehalts an Chlorid), das zweite keine Fällung veranlassen (Unterschied vom schwefelsauren Eisenoxydul). Die Prüfung auf Zink kann erforderlichen Falles ganz in derselben Weise, wie S. 625 angegeben, ausgeführt werden.

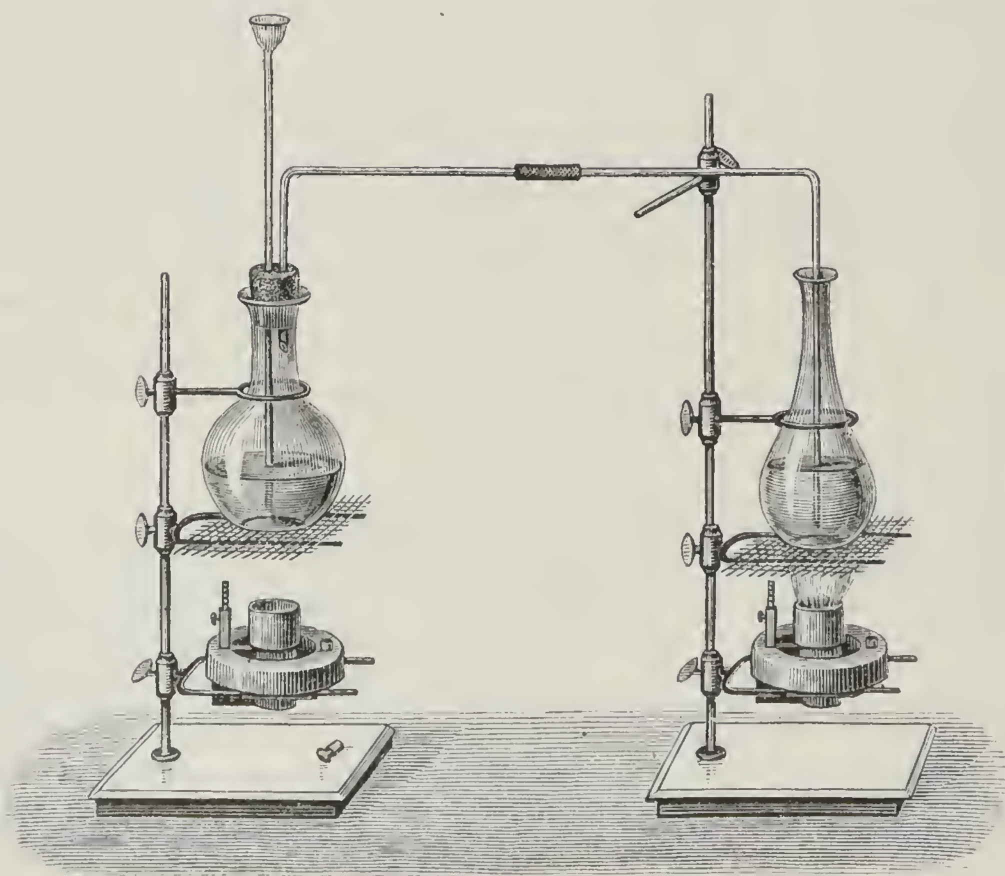
---

Flüssiges Eisenchlorid.

§ 321. a. Um flüssiges Eisenchlorid *Ferum sesquichloratum solutum s. Liquor ferri sesquichlorati*, ehemals *Liquor ferri muriatici oxydati*) zu bereiten, kann man zunächst auf zwei verschiedene Weisen verfahren, nämlich:

1. In einen mehr cylindrischen als bauchigen Setzkolben, welcher leer tarirt worden, werden 9 Gewichtsth. flüssiges Eisenchlorür von 1,226—1,230 spec. Gew. gegeben, der Kolben selbst so gestellt (am besten im Wasserbade), dass dessen Inhalt durch eine untergestellte Weingeistlampe leicht bei der Temperatur zwischen 55 und 65 $^0$ erhalten werden kann, und in dasselbe nun das aus einem andern mehr weiten als hohen Kolben, worin eine Mischung von 2 Th. gepulvertem rothen chromsauren Kali und 11—12 Th. roher Salzsäure von 1,16 spec. Gew. enthalten, bei anfangs gelindem Erwärmen langsam sich entwickelnde Chlorgas eingeleitet (Fig. 125). Sobald die chlorentwickelnde Mischung, deren Temperatur

Fig. 125.



gegen das Ende bis zum Kochen gesteigert wird, durch und durch grün geworden (vgl. S. 130), wird auch alles Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt worden sein, wie man sich leicht durch eine nähere Prüfung mit einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz überzeugen kann. Man nimmt den Apparat auseinander, stellt den Kolben in das Sandbad und lässt in nicht allzuhoher Temperatur verdunsten, bis das Gewicht des Inhalts 6 Th. beträgt, wobei auch vorhandenes überschüssiges Chlor ausgetrieben wird. (Die Chlorirung muss an einem freien Orte ausgeführt werden, da nicht zu vermeiden ist, dass ein Theil des Chlorgases unabsorbirt in den Raum entweiche, obwohl durch das Warmhalten der Eisen-

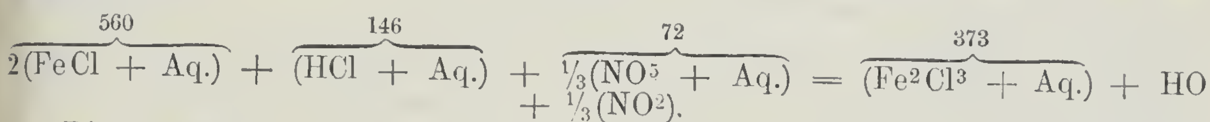
chlorürlösung die Absorption allerdings erheblich befördert wird.) — Diese Bereitungsweise hat vor der nachfolgenden (2) jedenfalls den Vorzug, dass ein Salpetersäuregehalt des Präparats selbstverständlich ausgeschlossen ist.

**Eisenchloridflüssigkeit.**

2. In einen tarirten verhältnissmässig sehr weiten Setzkolben mit möglichst langem Halse, welcher auch so geräumig ist, dass er von den aufzunehmenden Materialien nur bis $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, werden 9 Gewichtsth. officinelle Eisenchlorürlösung, $2\frac{1}{2}$ Gewichtsth. officinelle reine Salzsäure von 25 % Säuregehalt und etwas reichlich 1 Gewichtsth. officinelle reine Salpetersäure gleichfalls von 25 % Säuregehalt gegeben. Der Kolben wird durch Aufsetzen eines Glastrichters lose verschlossen, im Sandbade oder über der Weingeist- oder Gaslampe mit untergelegtem Drahtnetze so lange gelinde erwärmt, bis alle Gasentwickelung aufgehört und der Inhalt eine reine röthlichgelbe Farbe angenommen hat. Der Trichter wird dann hinweggenommen und die Erwärmung unterhalten, bis das Gewicht des Kolbeninhalts 6 Th. beträgt.

**Aetiologie des Vorgangs.**

Der chemische Vorgang bei der so eben beschriebenen Operation wird durch nachstehende Gleichung, worin die ältern einfachen Atomwerthe beibehalten, veranschaulicht:



$$\overbrace{2(FeCl + Aq.)}^{560} + \overbrace{(HCl + Aq.)}^{146} + \overbrace{\tfrac{1}{3}(NO^5 + Aq.)}^{72} = \overbrace{(Fe^2Cl^3 + Aq.)}^{373} + HO + \tfrac{1}{3}(NO^2).$$

Die anfänglich dunkele Färbung des salpetersäurehaltigen Gemisches wird durch die zunächst stattfindende Absorption des aus der Desoxydation der Salpetersäure hervorgehenden Stickoxyds durch das überschüssige Eisenchlorür bedingt. In dem Maasse aber als letzteres abnimmt, entweicht das Stickoxyd gasförmig und bewirkt das Schäumen der Mischung, daher auch, um ein Uebersteigen zu vermeiden, das Erwärmen behutsam geschehen und der Kolben geräumig sein muss. Nöthigenfalls kann aber auch einem drohenden Ueberfliessen dadurch vorgebeugt werden, dass man in solchem Falle den Trichter in die Höhe hebt und durch denselben etwas laues Wasser eingiesst.

Das nach letzter Weise gewonnene Präparat kann, wenn eine Probe desselben mittelst einer Lösung von rothem Blutlaugensalz kein Eisenchlorür mehr wahrnehmen lässt, leicht salpetersäurehaltig sein. Um dies festzustellen, verdünnt man in einem Kelchglase einige Grm. davon mit dem gleichen Volum Wasser, lässt hierauf ein gleiches Volum conc. Eisenvitriollösung auffliessen und schliesslich, das Gefäss etwas geneigt haltend, reine conc. Schwefelsäure langsam die Wandung des Gefässes herabfliessen — bei Anwesenheit von Salpetersäure, ebenso auch von salpetriger Säure, zeigt sich bald an der Scheidegränze zwichen beiden obern Flüssigkeiten eine dunkel violettbraune farbige Zone (vgl. ferner über denselben Gegenstand E. Biltz a. a. O. S. 195). Ist nun die Reaction eingetreten, so wird, um den Uebelstand zu beseitigen, der Kolbeninhalt von Neuem bis noch zum Sieden erhitzt und unter Umschütteln von einer Mischung aus gleichviel Eisenchlorürlösung und offic. Salzsäure eintropfen gelassen, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe beim Zusammenbringen mit einem Tropfen aufgelösten rothen Blutlaugensalzes, wovon man mehrere auf einer weissen Porcellanfläche vertheilt hat, eine schwache Reaction auf Eisenchlorür giebt. Ein solcher kleiner Rest von Eisenchlorür ist aber ohne Belang, verschwindet auch mehrentheils bei weiterem Erwärmen des Kolbeninhalts. — (Ueber Prüfung eines nicht selbst bereiteten Präparats nach gleicher und gleichzeitig nach andern Richtungen hin vgl.: Die in der Deutschen Reichspharmakopöe aufgenommenen chem. Präparate, deren Erkennung, Prüfung u. s. w. 1873, S. 155.)

---

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Eisenchloridlösung stellt eine klare dunkelgelbrothe Flüssigkeit dar, deren specif. Gew. 1,480—1,484 bei 15° C. und deren Eisengehalt 15 % beträgt. Die chemische Constitution entspricht somit den Verhältnissen $\overbrace{Fe^2Cl^3}^{162,5} + 210\frac{1}{2}$ Aq. = 373 oder (wenn Fe = 56) $Fe^2Cl^6 + 421$ Aq. = 746. Sie ist mit Wasser, Weingeist und Aetherweingeist mischbar.

Werden die letzteren Mischungen in einem wohlverschlossenen Gefässe von starkem Glase den Sonnenstrahen ausgesetzt, so werden sie allmälig farblos, indem das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird unter Erzeugung von Chlorwasserstoff u. s. w. In nicht luftdicht verschlossenen Gefässen nimmt die farblose Flüssigkeit allmälig wieder eine goldgelbe Farbe an, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft von Neuem Eisenchlorid entsteht. (Eine solche vorgängig gebleichte und dann wieder goldgelb gewordene ätherische Chloreisenlösung war früher unter dem Namen Bestucheff'sche nervenstärkende Tinctur [*Tinctura nervino-tonica Bestucheffi s. Tinctura ferri chlorati aetherea*] als Arzneimittel sehr geschätzt.) Wird die Eisenchloridflüssigkeit mit reinem Aether geschüttelt, so entzieht letzterer dem Wasser einen grossen Theil des Chlorids und schwimmt als eine gleb gefärbte Flüssigkeit oben auf. Wird nun diese letztere abgeschieden und in einem verschlossenen cylindrischen Glase mit starken Wandungen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird das Clorid ebenfalls zu Chlorür reducirt, welches aber, weil in reinem Aether unlöslich, in weissen Kryställchen sich abscheidet.

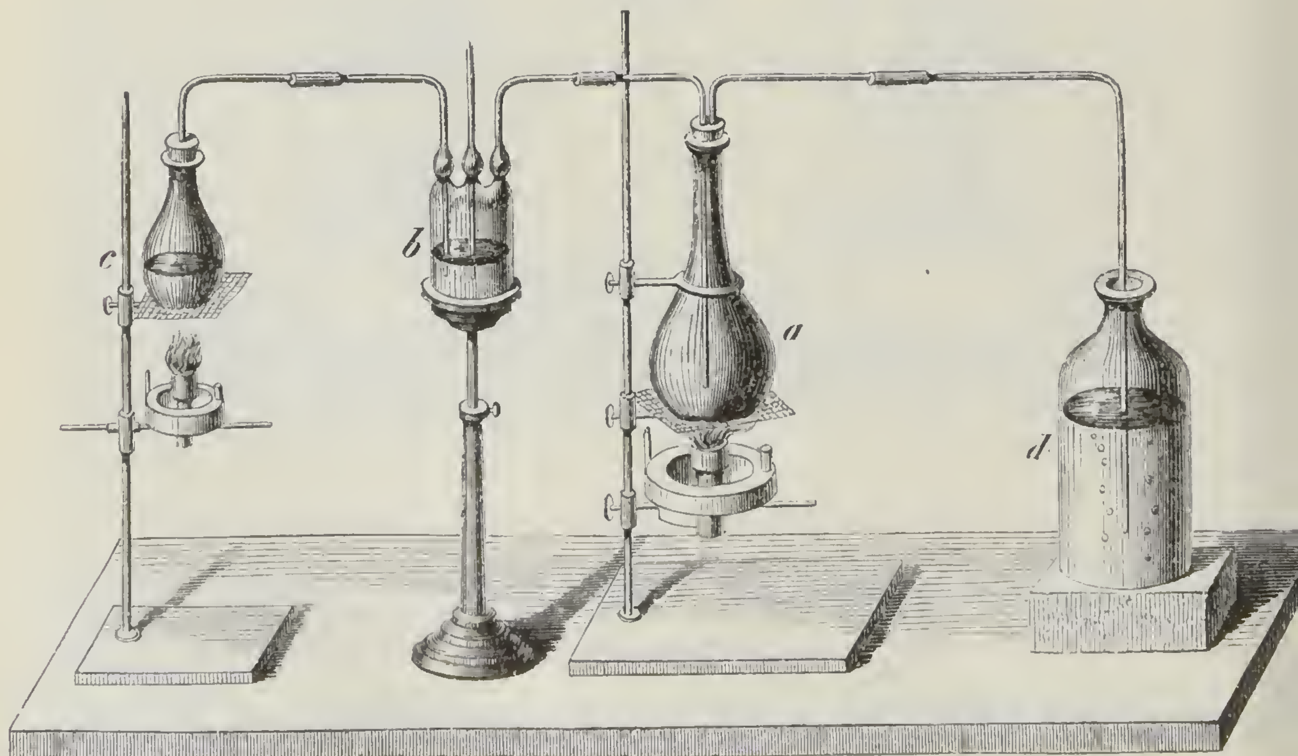
Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid.

b. Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid wird erhalten, indem man die auf die eine oder die andere Weise gewonnene, 6 Gewichtsth. betragende Eisenchloridlösung in einer tarirten Porcellanschaale bis auf $4\frac{1}{2}$ Gewichtsth. verdunstet, die Schaale darauf aus dem Sandbade herausnimmt und mit einer Glasplatte oder Glasglocke überdeckt an einem kühlen Orte sich selbst überlässt. Allmälig verwandelt sich hier das Ganze in eine krystallinische Masse, welche auf 1 Molec. Eisenchlorid 12 Molec. Wasser (40 %) enthält. Indem man den Boden der Schaale im Dampfbade gelinde erwärmt, löst sich die fest anhängende Masse ab und lässt sich dann leicht herausnehmen. Sie wird mit einer Porcellanpistille in Stücke zerschlagen und in einem weitmündigen Gefässe mit Glasstöpsel aufbewahrt. — Wird die Eisenchloridlösung in gelinder Wärme noch weiter verdunstet und dann bei Seite gestellt, so entstehen durchscheinende grosse rothgelbe Krystalle, welche nur 5 Molec. Wasser enthalten, an der Luft zerfliessen und zunächst in die gewässerte Verbindung übergehen. In einer Retorte mit Vorlage allmälig noch stärker erhitzt, verliert das wasserhaltige Eisenchlorid ausser Wasser auch Salzsäure, und zuletzt sublimirt wasserleeres Clorid auf und Eisenoxyd bleibt am Boden der Retorte zurück. — Wird eine verdünnte wässerige Lösung von Eisenchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 300° erhitzt, so scheidet sich ebenfalls Eisenoxyd ab.

Wasserleeres Eisenchlorid.

c. Wasserleeres Eisenchlorid wird auch gewonnen, indem man Eisendraht in einem Strome von Chlorgas erhitzt, oder indem man trockenes Chlorgas

Fig. 126.



auf gelind erhitztes wasserleeres Eisenchlorür strömen lässt. Man benutzt hierzu das durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenpulver und Salmiak (vgl. S. 637) gewonnene poröse krystallinisch-blätterige Eisenchlorür. Man schüttet 8 Th. desselben in den langhalsigen Kolben *a* (Fig. 126), welchen man auf der einen Seite mit dem Chlorentwickelungsapparate *b* und *c*, und auf der anderen Seite mit dem Kalkmilch enthaltenden Gefässe *d* verbindet. In dem Kolben *c* sind auf 8 Th. in Arbeit genommenen Eisenchlorürs 3½ Th. zweifach-chromsaures Kali und 20 Th. rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew., in der dreifach-tubulirten Flasche *b* concentrirte Schwefelsäure behufs der Austrocknung des durchströmenden Chlorgases enthalten. Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, wird gelindes Feuer unter das Eisenchlorür gegeben und darauf auch die Chlorentwickelung langsam eingeleitet. Das Chlor wird von dem Eisenchlorür rasch aufgenommen und durch die dabei entwickelte Wärme das Eisenchlorid theilweis aufsublimirt. Man fährt mit der Erwärmung der Chlormischung fort, bis dieselbe durch und durch grün geworden, und hebt dann sofort die Verbindung zwischen *b* und *c* auf. In dem Kolben *a* findet sich nun das Eisenchlorid in Gestalt irisirender Blättchen vor. Es wird in ein mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenes Gefäss ausgeschüttet und wohl verschlossen aufbewahrt, da es sonst leicht Feuchtigkeit anzieht. — Eisenchlorid.

Das durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Eisen oder wasserleeres Eisenchlorür in der Wärme erzeugte Eisenchlorid bildet, wie schon erwähnt, metallglänzende irisirende Blättchen (*Flores Martis*), das durch Sublimation gewonnene Präparat bildet dunkelgelbbraune strahlig-krystallinische Massen (*Sublimatum Martis*). Beide ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliessen endlich zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit (*Oleum Martis*), welche mit der Eisenchloridflüssigkeit identisch, doch jedenfalls von Eisenoxyd, Salzsäure und Salpetersäure frei ist, was mit dem auf nassem Wege nach der einen oder der andern Weise gewonnenen Präparate, wenn nicht genau verfahren wurde, nicht immer der Fall sein dürfte. (In Betreff der näheren Prüfungen in diesen und anderen Beziehungen vgl. Die Prüfung chemischer Arzneimittel etc. 1873, S. 155.)

---

§ 322. Das Eisenchlorid bildet mit den Cloralkalimetallen Doppelchloride, die aber nicht sehr beständig sind und schon durch Wasser zersetzt werden. Werden Eisenchlorid und Chlorammonium zusammen in Wasser aufgelöst, die Auflösung in der Wärme bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft, so bilden sich mehr oder weniger tief orangeroth gefärbte cubische Krystalle, die oft so an einander gereiht sind, dass sie Rhomboëder zu sein scheinen, und von sehr wechselndem Eisenchloridgehalt, daher man, um ein gleichmässiges Präparat zu erhalten, entweder die Lösung bis zum letzten Tropfen auskrystallisiren lassen und die gesammten Krystalle dann nach vollständigem Austrocknen in ein gleichförmiges Pulver verwandeln muss, oder man dampft die Auflösung hintereinander unter beständigem Umrühren bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur bis zur Trockene ein. Noch zweckmässiger verfährt man, wenn man reinen sublimirten Salmiak durch Stossen in einem eisernen Mörser und Sieben in feines Pulver verwandelt, dieses in einer Porcellanschaale mit der vorschriftmässigen Menge Eisenchloridflüssigkeit innig mischt, die Mischung in mässig erwärmtem Sandbade trocken werden lässt, dann in der Schaale selbst oder in einem erwärmten Porcellanmörser fein zerreibt, was hier mit keiner Schwierigkeit verbunden ist, und das also gewonnene sehr gleichartig orangegelbe Pulver in einem gut verschliessbaren schwarzen Glase aufbewahrt. — Eisensalmiak.

Das auf die eine oder die andere Weise bereitete Präparat ist unter dem Namen *Ammonium chloratum ferratum* (*Sal Ammoniacum martiatum, Chloretum ferrico-ammonicum*) officinell. Ehemals wurde das Präparat auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemenges aus Eisenoxyd und Salmiak in passenden Sublimirgefässen dargestellt und führte den Namen *Flores Salis Ammoniaci martiales*. — Dessen verschiedene Benennungen.

Man erkennt den Eisensalmiak leicht am äussern Ansehen und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Aetzkaliflüssigkeit, welche Ammoniak, durch den Geruch wahrnehmbar, daraus entwickelt und Eisenoxydhydrat daraus niederschlägt. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser — Erkennung und Prüfung.

zu einer ganz oder doch fast ganz klaren Flüssigkeit. Ein reichlicher rostfarbener unlöslicher Rückstand würde auf eine theilweise Zersetzung in Folge zu starker Erwärmung beim Eintrocknen hinweisen, welche Zersetzung eben darin besteht, dass Eisenchlorid unter Theilnahme von Wasser in Chlorwasserstoff, welcher entweicht, und Eisenoxyd übergeführt wird.

## 13. Eisen und Iod.

Eiseniodür

§. 323. Eisen verbindet sich sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege unter starker Erwärmung (welche bei grösseren Mengen bis zur Explosion sich steigern kann) mit Iod, und zwar nur in einem Verhältnisse, nämlich zu Eiseniodür (*Iodetum ferrosum*) = FeI = 155 oder $FeI^2$ = 310. Wird in die wässerige Lösung dieses letzteren Iod eingetragen, so wird es in reichlicher Menge mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst. Unterwirft man aber diese Flüssigkeit der Destillation aus einer gläsernen Retorte mit Vorlage, so geht mit den Wasserdämpfen das zugesetzte Iod über, was den Beweis liefert, dass das dem Eisenoxyd und Eisenchlorid entsprechende Eiseniodid nicht existirt oder doch höchst leicht zersetzbar ist, ähnlich z. B. dem Manganchlorid.

Die Darstellung von Eiseniodür geschieht:

auf trockenem Wege,

a. auf trockenem Wege auf die Weise, dass man in einer mehr tiefen als weiten Porcellanschaale von passender Grösse höchstens 30 Grm. trockenes reines Iod etwas zerreibt, darauf 6,6 Grm. reines Eisenpulver darüber streut, die Schaale dann mit einem kleinen Porcellanteller bedeckt und eine ganz kurze Weile auf heissen Sand setzt. Die Vereinigung geht rasch vor sich und giebt sich durch das Herausdringen violetter Dämpfe zu erkennen. Man lässt erkalten, nimmt die leicht ablösbare feste graubraune Masse heraus, zerreibt dieselbe in einem bereit gehaltenen erwärmten eisernen Pillenmörser zu Pulver und bewahrt dieses in einem Glase mit gut schliessendem Glasstöpsel;

auf nassem Wege.

b. auf nassem Wege: Man übergiesst in einem Setzkolben 6 Th. Iod mit der 4fachen Menge Wasser, fügt dazu unter stetem Umschütteln und in kleinen Portionen 2 Th. blanke Eisenfeile und fährt mit dem Umschütteln fort, bis die anfangs dunkelrothbraune Farbe der Mischung in eine blassgrüne übergegangen ist (vgl. S. 511). Man giesst das Ganze zugleich mit dem rückständigen Eisenpulver in ein Filter und spült nach Abfluss der Flüssigkeit das Filter mittelst der Spritzflasche aus. Man giesst die klare blassgrüne Flüssigkeit in eine blanke Schaale von Eisenblech, setzt diese auf eine Weingeistlampe und lässt bei mässigem Feuer, ohne umzurühren, verdunsten, bis eine mit dem Spatel herausgenommene Probe auf kaltes Porcellan gebracht erstarrt. Man giesst aus und verfährt mit der erstarrten Masse wie im Vorhergehenden.

Es ist leicht zersetzbar.

Auch das in letzterer Weise bereitete Eiseniodür giebt mit Wasser keine vollkommen klare, sondern eine etwas trübe und bräunlichgelb gefärbte Lösung, was daher rührt, dass es in Berührung mit der Luft sehr leicht zersetzbar ist. Eisenoxyd wird gebildet und Iod abgeschieden. Bei längerer Aufbewahrung in nicht vollkommen luftdichten Gefässen schreitet diese Zersetzung sehr rasch fort, daher ist auch das Mittel in dieser Form nicht wohl zur arzneilichen Anwendung geeignet. Man wendet es gewöhnlich in Form von *Syrupus ferri iodati* und von *Ferrum iodatum saccharatum* an.

Iodeisensyrup.

*α. Syrupus ferri iodati.* Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben 15 Grm. Iod mit 90 Grm. Wasser, fügt 6 Grm. Eisenpulver hinzu, schüttelt um, bis alle braune Farbe verschwunden ist, filtrirt dann in ein tarirtes Gefäss ab, welches 240 Grm. gepulverten Zucker enthält, und spült nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen 375 Grm.

betrage. Man verschliesst das Gefäss und schüttelt bis zur vollständigen Auflösung allen Zuckers. Zwanzig Theile dieses Syrups erhalten einen Theil Eiseniodür.

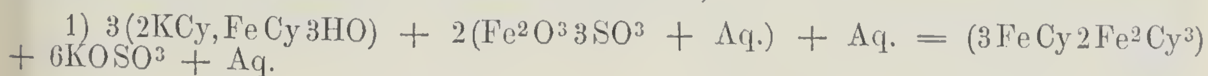
*Ferrum iodatum saccharatum.*

β. *Ferrum iodatum saccharatum.* Man übergiesst in einem Kölbchen 4 Gewichtsth. trockenes Iod mit doppelt soviel destillirten Wassers, fügt allmälig unter Umschütteln $1\frac{1}{2}$ Gewichtsth. Eisenpulver hinzu, fährt, nachdem alles Eisen eingetragen, mit dem Umschütteln fort, bis alle braune Farbe verschwunden, filtrirt und süsst das Filter mittelst der Spritzflasche mit wenig Wasser aus. Man giesst hierauf das schwach bläulichgrün gefärbte Filtrat in eine blank gescheuerte Schaale von geschmiedetem Eisenblech, lässt über der Weingeistlampe bei mässigem Feuer, ohne umzurühren, verdampfen, bis ein mittelst eines Spatels herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan erstarrt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so nimmt man die Schaale vom Feuer, setzt dieselbe auf einen Kranz, lässt ein wenig erkalten, rührt dann portionweise von dem bereit gehaltenen vollkommen ausgetrockneten Milchzucker 20 Gewichtsth. hinzu und vollendet endlich die Mischung in einem passenden Mörser. Man erhält in dieser Weise ein graulich weisses Pulver, welches mit Wasser eine farblose Lösung giebt, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt unverändert bleibt. — Den Milchzucker in der Eisenchloridflüssigkeit unmittelbar zu lösen und das Ganze dann zu verdunsten, ist durchaus unpraktisch, indem hierbei der Milchzucker mehr oder weniger in unkrystallisirbaren Schleimzucker umgewandelt wird und die Masse in Folge dessen sehr schwierig auszutrocknen ist.

## 14. Eisen und Cyan.

Berlinerblau.

§. 324. Eisen geht, wie mit Sauerstoff und Chlor, auch mit Cyan zwei Verbindungen ein, nämlich Eisencyanür, *Cyanetum ferrosum*, = FeCy oder $FeCy^2$ und Eisencyanid, *Cyanetum ferricum*, = $Fe^2Cy^3$ oder $Fe^2Cy^6$. Keine von beiden Verbindungen ist aber im vollkommen reinen Zustande für sich bekannt, bilden aber unter einander zu Eisencyanürcyanid (*Cyanetum ferroso-ferricum*) verbunden die verschiedenen Arten des sogenanten Berliner- oder Preussischblaus (*Coeruleum Berolinense*), welche durch Wechselwirkung zwischen gelbem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalzen, rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydulsalzen entstehen; z. B., unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente und ebenso der ältern Constitutionsformeln,



1) $3(2KCy, FeCy\,3HO) + 2(Fe^2O^3\,3SO^3 + Aq.) + Aq. = (3FeCy\,2Fe^2Cy^3) + 6KOSO^3 + Aq.$



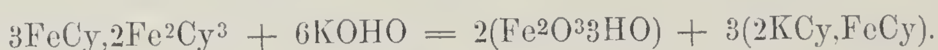
2) $3KCy, Fe^2Cy^3 + 3FeOSO^3 + Aq. = 3FeCy, Fe^2Cy^3 + 3KOSO^3 + Aq.$

Die erstere Verbindung ist es besonders, welche zuweilen arzneilich benutzt und zu diesem Zwecke auf die Weise gewonnen wird, dass man in 12 Th. schwefelsaure Eisenoxydflüssigkeit von 1,33 spec. Gew. (vgl. S. 626), oder halb soviel Eisenchloridflüssigkeit von 1,480 spec. Gew., welche mit der 10fachen, in letztem Falle mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt worden, unter fortdauerndem Umrühren eine Lösung von 7 Th. gelbem Blutlaugensalz ebenfalls in der 10fachen Menge Wasser einträgt. Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers und sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche. Nach dem Ablauf der Flüssigkeit wird der Niederschlag in das Gefäss zurückgegeben, von Neuem mit Wasser zerrührt und abermals abgeseiht. Dieses Auswaschen wird mehrere Male wiederholt, bis das Aussüsswasser hinreichend rein abfliesst. Das Präparat wird hierauf auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet und in mässiger Wärme getrocknet, da es in höherer Temperatur leicht Feuer fängt und wie Zunder verglimmt. — Wie aus der obigen Gleichung hervorgeht, besteht das also gewonnene reine Berlinerblau im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid in dem Verhältnisse von 3 Molecülen des ersteren auf 2 des letzteren; ausserdem enthält es aber noch

eine nicht unbedeutende Menge Wasser (24 % und darüber) und mehr oder weniger noch unverändertes Kaliumeisencyanür (gelbes Blutlaugensalz), welches sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen lässt; besonders enthält es viel von diesem, wenn die Fällung durch Eingiessen der Eisenlösung in die Blutlaugensalzlösung geschehen und nicht umgekehrt, wie im Obigen vorgeschrieben ist.

Das reine Berlinerblau stellt unzerrieben mehr oder weniger grosse blaue Massen dar, welche auf dem frischen Bruche, wie Indigo, glänzend kupferfarben erscheinen; zerrieben ist es ein schön dunkelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver; auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder in einem dünnen Porcellanschälchen erhitzt, verbrennt es unter Verbreitung ungefärbter, gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe mit Zurücklassung einer rostfarbenen Asche, welche dem Wasser eine stark alkalische Reaction ertheilt. Es ist in Wasser, Weingeist, und verdünnter Mineralsäure unlöslich; durch Lösungen von kaustischen und kohlensauren Alkalien dagegen wird es zersetzt und unter Ausscheidung von rostfarbenem Eisenoxydhydrat in Kaliumeisencyanür zurückgeführt, nämlich:

$$3FeCy,2Fe^2Cy^3 + 6KOHO = 2(Fe^2O^3 3HO) + 3(2KCy,FeCy).$$



Turnbull's Blau.

Das mittelst rothen Blutlaugensalzes und Eisenoxydullösung dargestellte Berlinerblau (auch Turnbull's Blau genannt) stimmt im Allgemeinen mit dem vorhergehenden überein und ist wesentlich nur im Betreff der relativen Verhältnisse der nähern Bestandtheile verschieden. Eine grössere Verschiedenheit in der Zusammensetzung bietet dagegen der blaue Körper dar, welchen man mittelst gelben Blutlaugensalzes und eines Eisenoxydulsalzes erhält. Wenn mann in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zerlegt werde, den entstandenen bläulichweissen Niederschlag sammelt und auf einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aussetzt, bis er blau geworden, so ist hierbei ein Theil des zunächst entstandenen Eisencyanürs (denn $2KCy,FeCy + 2FeOSO^3 = 2KOSO^3 + 3FeCy$) durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd und Eisencyanid übergegangen, welches letztere mit einem andern Theile Eisencyanür zu Eisencyanür-cyanid sich verbindet, das mit dem ersteren vereinigt bleibt, nämlich:

$$9FeCy + 3O + xAq. = (3FeCy2Fe^2Cy^3 + Fe^2O^3 + xAq.).$$

Basisches Berlinerblau.

Man nennt das also gewonnene Berlinerblau **basisches** oder auch **lösliches Berlinerblau**, weil es nämlich die Eigenschaft hat, sich, nachdem die fremden Salze (schwefelsaures Kali oder Chlorkalium) durch Aussüssen entfernt worden sind und das Aussüsswasser anfängt rein zu werden, in reinem Wasser zu einer schönen dunkelblauen Flüssigkeit zu lösen, die als Lasirfarbe benutzt werden kann.

Noch viel abweichender von reinem Berlinerblau sind die verschiedenen im Handel mit den Namen Berlinerblau, Pariserblau, Preussisch- und Diesbacherblau bezeichneten blauen Malerfarben. Dieselben erhalten allerdings als blaufärbendes Substrat Eisencyanür-cyanid, ausserdem aber mehrentheils noch mannigfaltige andere Beimengungen (Talk- und Thonerde, Schwerspath, Zinkoxyd u. a.), und dürfen daher ohne nähere Prüfung niemals als Arzneimittel anstatt des selbstbereiteten reinen Berlinerblaus angewandt werden.



Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Berlinerblau im Allgemeinen als solches an dem oben beschriebenen Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Lösungen von ätzenden Alkalien. Um die Reinheit zu ermitteln, breitet man etwa 1 Grm. von dem fein zerriebenen Körper in einem flachen Porcellanschälchen aus, erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen und lässt vollständig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in etwas erwärmte officinelle reine Salzsäure eingetragen — es muss unter schwachem Aufbrausen sich vollständig lösen (gegenfalls enthält das Präparat fremde, nach solcher Behandlung in Salzsäure unlösliche Einmengungen). Die salzsaure Lösung wird nach vorgängigem Zusatze von etwas

chlorsaurem Kali erhitzt, darauf mit etwas Wasser verdünnt, in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten verdünnten Salmiakgeist eingetragen, doch so, dass das Alkali stark vorherrschend bleibt; beide alkalische Mischungen werden nach tüchtigem Schütteln filtrirt und beide Filtrate mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf in keinem Falle irgend eine Trübung eintreten, welche auf fremde metallhaltige Einmengungen (Blei, Kupfer, Zink) hinweisen würde. Ebenso darf auch die ammoniakalische Mischung weder durch kohlensaures Natron (alkalische Erde), noch bei Wirkungslosigkeit des letzteren Reagens durch phosphorsaures Natron (Magnesia), und die kalihaltige nicht durch Salmiaklösung (Thonerde) getrübt werden.

## 15. Eisen und Schwefel.

§. 325. Eisen und Schwefel verbinden sich in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, auch sind mehrere von diesen Verbindungen im Mineralreiche sehr häufig verbreitet, so das Zweifach-Schwefeleisen ($FeS^2$), bei den Mineralogen **Schwefelkies** (**Eisenkies**) genannt, und die unter dem Namen **Magnetkies** (**magnetischer Eisenkies**) bekannte Verbindung des Einfach-Schwefeleisens und Anderthalb-Schwefeleisens (5 FeS, $Fe^2S^3$), welcher Name auf die Eigenschaft dieses Minerals, vom Magnet angezogen zu werden, sich bezieht. Das Einfach-Schwefeleisen kommt für sich nicht rein vor, wird aber behufs der Anwendung zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas auf trockenem Wege (a), und behufs der Anwendung als Gegenmittel bei Vergiftungen durch giftige Metallpräparate auf nassem Wege (b) künstlich dargestellt. Schwefeleisen

a. Sechs Theile rostfreie Eisenfeilspähne und vier Theile gepulverter Schwefel werden in einem Graphittiegel, welcher nur zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllt werden darf, in etwa $\frac{1}{3}$ Zoll hohen Lagen fest und so auf einander geschichtet, dass zu unterst eine Lage Schwefel, dann eine Lage Eisen und abwechselnd so fort, so dass zu oberst wieder eine Lage Schwefel kommt; man bedeckt den Tiegel mit einem abgerundeten Ziegelstück, worin man in der Mitte eine kleine Oeffnung gebohrt, und verschliesst die Fugen mit einem Lutum aus Lehm und Blut. Nachdem das Lutum getrocknet ist, stellt man den Tiegel auf einen Thonstein in einem gut ziehenden Windofen, giebt Anfangs sehr gelindes Kohlenfeuer, verstärkt dieses, wenn kein Schwefel mehr aus der Oeffnung des Deckels herausbrennt, bis zum Glühen des Tiegels, und erhält letzten dabei $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels nimmt man das zu einer porösen grauschwarzen Masse erstarrte Schwefeleisen heraus, zerschlägt es in grobe Stücke und bewahrt es in einem verschlossenen Gefässe auf. auf trocknem Wege,

b. In 6 Th. Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch das Ammoniak in Ammoniumsulfhydrat, $NH^4S, HS$, verwandelt wird, darauf werden noch 4 Th. desselben Salmiakgeistes zugefügt; die Mischung wird in einer geräumigen Flasche mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und in diese Flüssigkeit nun eine frischbereitete Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul eingetragen. Man schüttelt das Ganze wohl um, füllt das Gefäss mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser vollends voll, verschliesst es gut, lässt absetzen und zieht dann die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab. Man übergiesst den Bodensatz abermals mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen, zieht das Klare ab und wiederholt diese Operation noch einige Male. Der auf diese Weise wohl ausgesüsste Niederschlag, aus **hydratischem Schwefeleisen**, *Ferrum sulfuratum hydraticum*, bestehend, wird in eine luftdicht zu verschliessende Flasche übergegossen und in dieser breiigen Form zum Gebrauch aufbewahrt. Es besitzt unter allen bis dahin empfohlenen chemischen Gegengmitteln bei Vergiftungen auf nassem Wege.

Ist ein treffliches Mittel gegen Metallgifte

durch Metallgifte unstreitig die ausgedehnteste Wirksamkeit. Alle aufgelösten basischen Metalloxyde werden dadurch in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt und in Folge dessen verhältnissmässig unschädlich gemacht, während das Eisen als Eisenoxydulsalz in die Auflösung übergeht. Letzteres kann nun zwar seinerseits nicht als indifferent betrachtet werden, indess durch einen Zusatz von säurefreier Magnesia zu dem hydratischen Schwefeleisen lässt es sich ebenfalls beseitigen. Ein indifferentes Magnesiasalz wird gebildet und Eisenoxydulhydrat fällt zugleich mit dem Schwefelmetall nieder. Eine solche Mischung aus hydratischem Schwefeleisen und Magnesia hat ausserdem den grossen Vortheil, auch das Cyanquecksilber unschädlich zu machen, indem es dasselbe in Schwefelquecksilber und Cyan-Eisen-Magnesium (Magnesium-Eisencyanür) verwandelt. Hydratisches Schwefeleisen allein würde sich damit in Schwefelquecksilber, Cyanwasserstoff und Eisenoxydul umsetzen. Eine Beimischung von Eisenoxydulhydrat zu dem magnesiahaltigen hydratischen Schwefeleisen macht letzteres endlich auch zu einem die Giftigkeit anderweitiger giftiger Cyanverbindungen aufhebenden Mittel, und somit zu einem ziemlich allgemeinen Gegengift.

und in Verbindung mit Magnesia auch gegen Cyanquecksilber,

mit Magnesia und Eisenoxydulhydrat gegen Cyangifte überhaupt.

Man erhält diese letzte Mischung (*Oxysulfuretum Ferri c. Magnesia*), wenn man das nach obiger Vorschrift bereitete breiige hydratische Schwefeleisen mit einem ähnlichen breiigen Gemenge aus 6 Th. in Wasser gelöstem schwefelsaurem Eisenoxydul und 2 Th. mit Wasser zerrührter gebrannter Magnesia vermischt.

## 42. Zink.

Zn = 32,6 oder 65,2.

Vorkommen und Gewinnung des Zinks.

§. 326. Das Zink (*Zincum*) ist im metallischen Zustande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt, obwohl dessen wichtigstes Erz, der Galmei, schon in frühesten Zeiten zur Verwandelung des Kupfers in Messing benutzt wurde, allerdings ohne dass man wusste, worauf hierbei die Wirsamkeit des Galmeis sich gründete. Das Zink kommt in der Natur niemals gediegen, sondern stets nur vererzt vor, und zwar entweder durch Sauerstoff oder durch Schwefel. Das wichtigste Sauerstoffzinkerz ist, wie schon erwähnt, der Galmei (*Lapis Calaminaris*), ein Gemenge aus kohlensaurem Zinkoxyd (Zinkspath, edler Galmei) und theils wasserhaltigem, theils wasserfreiem kieselsauren Zinkoxyd (Kieselzinkerz) mit mehr oder weniger erdigen, blei-, mangan- und eisenhaltigen Einmengungen, welche letzteren die mehrentheils gelbliche und röthliche Farbe des Galmeis bedingen. Das geschwefelte Zinkerz führt den Namen Blende oder Zinkblende. Behufs der Gewinnung metallischen Zinks werden der Galmei und die Blende zunächst einem Röstprocesse unterworfen, wodurch das erstere Erz entwässert und entkohlensäuert, das letztere unter Austreibung des Schwefels in der Form von schwefeliger Säure zu Zinkoxyd oxydirt wird. Die gerösteten Erze werden dann mit Kohle gemengt in grossen irdenen Muffeln (schlesisches Verfahren, aufsteigende Destillation), Tiegeln (englisches Verfahren, absteigende Destillation) oder horizontalen Cylindern (belgisches Verfahren, seitliche Destillation) erhitzt, wodurch das Oxyd reducirt wird und das Metall abdestillirt.

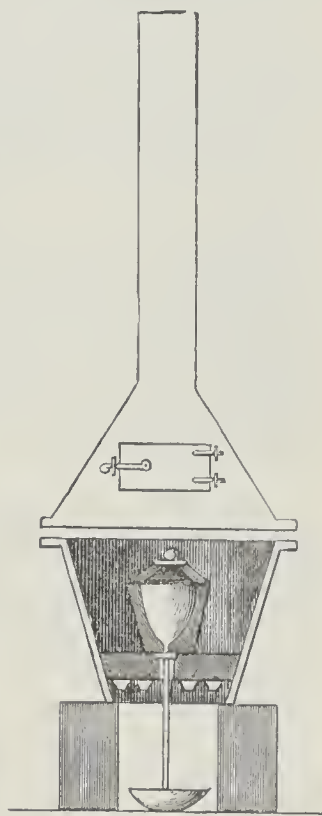
Das Zink des Handels ist nicht rein.

Das im Handel vorkommende Zink ist jedoch niemals vollkommen rein, sondern gewöhnlich durch Blei und Cadmium, nicht selten auch durch Arsen, welche gleichzeitig mit dem Zink verdampfen, und durch Eisen, von dem Umschmelzen in eisernen Kesseln herrührend, verunreinigt, wie man sich leicht bei der Behandlung desselben mit mässig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure überzeugen kann, indem hierbei bei Vorhandensein von Arsen arsenhaltiges Wasserstoffgas sich ent-

wickelt, bei Vorhandensein von Blei und Cadmium ein schwarzes schwammiges Pulver zurückbleibt, und bei Vorhandensein von Eisen eine Flüssigkeit gewonnen wird, welche abfiltrirt und darauf mit Chlorwasser versetzt beim Zusatz von Salmiakgeist einen weissen Niederschlag liefert, der durch mehr Salmiakgeist unter Zurücklassung rostfarbener Flocken (Eisenoxydhydrat) gelöst wird. — Vollkommen chemisch reines Zink gewinnt man nur durch Erhitzen von reinem Zinkoxyd mit reiner Kohle in einem Tiegel, dessen Boden mit einem bis unter den dicht schliessenden Deckel reichenden irdenen Abzugsrohre versehen ist (Fig. 127). Durch die glühende Kohle wird das Zinkoxyd reducirt, die Zinkdämpfe entweichen durch das Rohr und verdichten sich in dem unterhalb des Rostes befindlichen, Wasser enthaltenden Gefässe zu festem Zink. Derartiges chemisch reines Zink bedarf man aber in pharmaceutischen Laboratorien kaum, da bei der Verwendung von Zink zu chemischen Präparaten die genannten Verunreinigungen sich anderweitig leicht beseitigen lassen (der sogenannte Zinkstaub des Handels, besonders der aus den schlesischen Zinkhütten stammende, ist mehrentheils sehr reines pulveriges metallisches Zink mit mehr oder weniger Zinkoxyd). Nur bei gewissen forensisch-analytischen Operationen ist die Verwendung von arsen-, antimon- und phosphorfreiem Zink unerlässlich. Ein solches Zink ist aber das schlesische Zink; doch ist es allerdings immer nothwendig, durch eine vorgängige Prüfung die zweifellose Abwesenheit dieser störenden Verunreinigungen in dem zu solchem Zwecke zu verwendenden Zink festzustellen, entweder unmittelbar bei jedesmaliger Verwendung (vgl. unter Arsen), oder ein für allemal mit Anwendung des bereits zur Prüfung des Eisenpulvers vorgeschlagenen einfachen Apparats (vgl. Fig. 124 S. 618). Das fragliche Zink wird in Form von Abschnitzeln oder Stücken in die Gasentwickelungsflasche gegeben, darauf durch die Trichterröhre die 10fache Menge mit dem fünffachen Gewichte Wasser verdünnte reine concentrirte Schwefelsäure allmälig eingegossen und das sich hierbei entwickelnde Gas zunächst durch die verdünnte ammoniakalische Cadmiumsalzlösung und darauf in eine verdünnte Höllensteinlösung einströmen gelassen — letztere darf keine Trübung oder Schwärzung erleiden (vgl. Handb. etc. S. 341).

Reinigung des Zinks.

Fig. 127.



Eigenschaften des Zinks.

Das metallische Zink ist bläulichgrauweiss, von strahlig-blätterigem Gefüge, einem spec. Gew. = 6,8—7,2, beim Erwärmen sich stärker als irgend ein anderes Metall ausdehnend, nämlich um $^1/_{322}$ zwischen $0^0$ und $100^0$ C.; bei gewöhnlicher Temperatur wenig biegsam, brüchig, bei 120 bis $150^0$ dehnbar, walzbar und zu Draht ziehbar, bei $200^0$ wieder so spröde, dass es in einem Mörser, welcher diese Temperatur besitzt, zu Pulver zerstossen werden kann; bei $400^0$ wird es flüssig, siedet bei nahehin $1000^0$ C. und verwandelt sich in Dämpfe, welche in Berührung mit der Luft Feuer fangen und mit blendender bläulichweisser Flamme zu Zinkoxyd (Zinkblumen, *Flores Zinci*, *Lana philosophica*) verbrennen. In feuchter Luft überzieht es sich mit einem weissen Häutchen von gewässertem kohlensauren Zinkoxyd, welches an dem Metall fest haftet und es vor weiterer Oxydation schützt. Es zersetzt nicht reines Wasser, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Siedhitze, wohl aber in der Glühhitze, und bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Säuren (z. B. Schwefelsäure) oder eines Alkalis, unter Auftreten von Wasserstoffgas. Durch die Anwesenheit gewisser fremder Metalle (Arsen, Antimon, Kupfer, Silber.

Platin, Blei u. a.) wird in hohem Grade die Einwirkung der Säuren auf Zink beschleunigt, daher auch je reiner das Zink, desto langsamer die Auflösung. — Verdünnte Salpetersäure in der Kälte mit Zink in Berührung giebt unter gleichzeitiger Zersetzung von Salpetersäure und Wasser salpetersaures Zinkoxyd, salpetersaures Ammoniumoxyd und Stickoxydulgas (vgl. S. 378); stärkere Salpetersäure giebt salpetersaures Ammoniumoxyd und Stickoxyd. — Wässerige schwefelige Säure giebt ohne Gasentwickelung schwefeligsaures und unterschwefeligsaures Zinkoxyd (vgl. S. 121). — Chlorwasserstoffsäure giebt Chlorzink und Wasserstoffgas; auch durch kochsalzhaltiges Wasser wird metallisches Zink angegriffen und Chlorzink-Natrium erzeugt, welches in die Flüssigkeit übergeht (A. Siersch). — Im Uebrigen scheidet Zink viele Metalle (z. B. Kupfer, Blei, Cadmium, Antimon, Zinn) aus ihren Auflösungen in Säuren metallisch aus, indem es an deren Stelle in die Lösung übergeht, daher auch solche Metalle ungelöst zurückbleiben, wenn Zink, welches davon enthält, mit einer zur Lösung des ganzen Zinks unzureichenden Menge Säure digerirt wird. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel werden durch Zink nicht abgeschieden.

Zinksalze.

§. 327. In allen in irgend welcher Weise gewonnenen Lösungen von Zink in Sauerstoffsäuren oder Alkalien ist das Zink als Zinkoxyd, ZnO, enthalten. Dieses, die einzige basische Oxydationsstufe des Zinks, ist die Grundlage der Zinksauerstoffsalze (*Sales zincici*), welchen Reagentien gegenüber die Zinkhaloidsalze (Chlorzink, Bromzink, Iodzink) ähnlich sich verhalten.

Verhalten der Zinksalze gegen Reagentien.

Die Zinksalze sind bei farbloser Säure farblos, werden in der Hitze zersetzt, wenn die Säure flüchtig oder zersetzbar ist; sehr schwierig zersetzbar ist das schwefelsaure Salz, ohne Zersetzung verflüchtigbar ist das Chlorzink. Sie sind in Wasser löslich (das schwefel-, salpeter- und essigsaure Zinkoxyd, das Chlor-, Brom- und Iodzink) oder nicht (das kohlen-, phosphor-, wein- und kleesaure Zinkoxyd, das Cyanzink u. s. w.). Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Zinksalze reagirt sauer, schmeckt zusammenziehend, ekelerregend, wird durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt und gefällt (hydratisches Schwefelzink), aber nur vollständig, wenn die Säure eine organische Säure, z. B. Milchsäure, Essigsäure, unvollständig dagegen, wenn es eine Mineralsäure ist, aber auch in diesem Falle desto reichlicher, je verdünnter die Lösung (Unterschied von den Alkalien, alkalischen Erden und eigentlichen Erden); bei vorgängigem Zusatze einer gewissen Menge überschüssiger Mineralsäure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) entsteht auch in verdünnten Lösungen durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag (Unterschied vom Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen). Die Zinksalzlösung wird ferner gefällt durch ätzendes und kohlensaures Ammoniak, und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder klar (Unterschied von Thonerde), durch ätzendes Kali und Natron, und auch diese Niederschläge (Zinkoxydhydrat) werden von einem Ueberschusse des einen und des andern Fällungsmittels aufgenommen (Unterschied vom Eisen, Mangan, Uran, Kobalt und Nickel). Wird solche Lösung längere Zeit gekocht, so fällt das Zinkoxyd aus (wie beim Chromoxyd). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen die alkalische Zinklösung unmittelbar weiss und vollständig (weiterer Unterschied von Thonerde). Dieses letztere Verhalten, d. h. das Weissgefälltwerden aus alkalischer Lösung, gleichviel, ob die Alkalität durch Ammoniak oder ein fixes Alkali bewirkt ist, durch Schwefelwasserstoff, ist überhaupt ganz besonders für Zink charakteristisch, da alle übrigen unter ähnlichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (z. B. Mangan, Eisen, Cadmium, Kobalt, Nickel, welche unter Umständen auch in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten vorhanden sein können) anders als weiss gefällt werden. — Wird zu einer alkalischen Zinksalzlösung Blausäure in Uebermaass zugesetzt, so enthält die Flüssigkeit nun ein Cyanzink-Cyanalkalimetall (z. B. KO,ZnO

$+ 2HCy = 2HO + KCy,ZnCy$), worauf Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sogleich nicht mehr reagiren (weiterer Unterschied von Cadmium), wohl aber Schwefelkalium (weiterer Unterschied vom Nickel). — Wird zur Lösung eines Zinksalzes Salmiak und dann Aetzammoniak in Ueberschuss zugesetzt, so entsteht bei nachherigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder eines Phosphorsäuresalzes kein Niederschlag (weiterer Unterschied von einem Magnesia- und Manganoxydulsalze). — Gallustinctur lässt die Zinksalzlösung unverändert; gelbes Blutlaugensalz fällt dieselbe weiss. Der Niederschlag ist wesentlich Zink-Eisencyanür. Blausäure fällt nur die Lösung der organischsauren Zinkoxydsalze (z. B. essigsaures Zinkoxyd), nicht aber die der mineralsauren. Der Niederschlag ist Cyanzink (vgl. § 338) und durch Säuren leicht zersetzbar, daher giftig, was mit dem Cyaneisenzink nicht der Fall ist.

Die in Wasser unlöslichen Zinksalze werden durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure leicht zersetzt und aufgenommen, ebenso durch kaustische Alkalien. Die erstere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, die letztere Lösung durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium weiss gefällt und zwar vollständig. Der Niederschlag ist Schwefelzink und durch Mineralsäure wiederum leicht zersetzbar, wie es ebenfalls mit dem hydratischen Schwefelmangan und Schwefeleisen, nicht aber mit dem Schwefelnickel und Schwefelkobalt der Fall ist.

Alle Zinksalze, lösliche und unlösliche, sind ausserdem durch folgendes Verhalten auf trockenem Wege charakterisirt. Mit Soda gemengt und auf der Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird das Zink reducirt, das reducirte Metall aber nicht als solches wahrgenommen, sondern unmittelbar verdampft und von Neuem oxydirt, so dass die Kohle mit einem Anfluge von Zinkoxyd sich beschlägt, welcher, so lange er heiss ist, gelblich, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Richtet man auf diesen Beschlag die äussere Flamme, so bleibt er, wenn aber die innere oder reducirende Flamme auf denselben wirkt, so verschwindet er an den Stellen völlig, wo die reducirende Flamme damit in Berührung gekommen ist. Hat man die Stelle, wo der Beschlag sich abgesetzt, vorher mit etwas stark verdünnter salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet, so erscheint der Beschlag nach dem Erhitzen grün. — Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht stets in der Form von Zinkoxyd, dessen Gewicht durch 1,245 getheilt zum Quotienten die entsprechende Menge reinen Zinks giebt. Quantitative Bestimmung des Zinks.

Nachstehende zinkhaltige Präparate werden in der Heilkunde benutzt.

## 1. Zinkoxyd.

$ZnO = 40,6$ oder $81,2$.

(*Oxydum zincicum, Zincum oxydatum.*)

§. 328. Das ehemals unter dem Namen Zinkblumen, *Flores Zinci*, als Arzneimittel angewandte Zinkoxyd wurde auf trockenem Wege gewonnen, daher auch das übliche Synonym *Zincum oxydatum via sicca paratum*. Dieses Zinkoxyd wird gegenwärtig behufs der Verwendung in der Industrie in sehr grossem Maassstabe dargestellt und kommt in ausgezeichneter Reinheit unter dem Namen Zinkweiss (*Zincum oxydatum venale* Ph. Germ.) im Handel vor, wie man leicht durch eine nähere Prüfung ermitteln kann (vgl. unten). Die Pharmakopöen schreiben zur arzneilichen Anwendung mehrentheils das auf nassem Wege durch Fällung gewonnene Zinkoxyd vor, es dürfte jedoch, abgesehen davon, dass die Erfahrungen in pharmakodynamischer Beziehung zunächst mit dem auf trockenem Wege gewonnenen Präparate gemacht worden sind, wie schon aus dem in den älteren medici- Zinkweiss.

nischen Schriften vorzugsweise üblichen Namen *Flores Zinci* hervorgeht, keines der beiden Präparate bei gleicher Reinheit einen Vorzug vor dem andern haben, denn beide sind auch in schwachen Säuren gleich leicht löslich. Zur Bereitung des Zinkoxyds auf nassem Wege wird gewöhnlich die Anwendung von schwefelsaurem Zinkoxyd vorgeschrieben, doch kann auch Chlorzink, dessen Reindarstellung wohl noch leichter ist, gleich gut benutzt werden.

Zinkoxyd auf nassem Wege.

Man erhitzt eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in der 10fachen Wassermenge über freiem Feuer bis zum Sieden und trägt in die siedende Lösung in einem dünnen Strahle und unter Umrühren mit einem Porcellanspatel eine filtrirte Lösung von gleich viel krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd oder halb soviel Chlorzink in der 4fachen Menge Wasser ein, doch so, dass nach dem Eintragen aller Zinklösung die Flüssigkeit noch etwas alkalisch reagirt, gegenfalls müsste man nachträglich noch etwas Alkali zufügen. (Anstatt einer Auflösung des fertigen Zinksalzes kann auch eine unmittelbar durch Aufeinanderwirken einer abgewogenen Menge Schwefelsäure, nachträglich mit dem Sechsfachen Wasser verdünnt, oder Salzsäure, nachträglich mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt, auf Zink in Ueberschuss gewonnene Zinklösung, nach geschehener Beseitigung des selten fehlenden Eisengehaltes, benutzt werden, wobei zu berücksichtigen, dass 50 englische Schwefelsäure sehr nahe 143 krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd, und 146 offic. Salzsäure sehr nahe 68 Chlorzink entsprechen. Die Beseitigung des Eisengehalts wird am einfachsten auf die Weise erreicht, dass man die filtrirte Zinklösung zunächst mit Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs und darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur dauernden Trübung versetzt und nach 24 Stunden abermals filtrirt.) Das Gefäss, worin man die Operation ausführt, kann, bei Anwendung geringer Mengen von Materialien, eine bestrickte Porcellanschaale, bei grösseren Mengen, ein frisch gescheuerter eiserner Kessel sein, bei dessen Benutzung man besonders darauf zu achten hat, dass das alkalische Salz stets in Ueberschuss vorhanden sei, und dass die Zinklösung immer in die Mitte der siedenden alkalischen Flüssigkeit einfliessen gelassen werde. Unter Entweichen von Kohlensäure, daher man auch ein geräumiges Gefäss anwenden und das Zugiessen der Zinklösung sehr allmälig, besonders gegen das Ende, geschehen muss, fällt eine Verbindung von Zinkoxydhydrat und kohlensaurem Zinkoxyd von wechselnder Zusammensetzung nieder, während schwefelsaures Natron oder Chlornatrium in die Flüssigkeit übergehen. Das kohlensaure Natron muss etwas vorwalten, damit kein basisches Zinksalz sich bilde. Die siedend heisse Fällung ist nothwendig, damit der Niederschlag möglichst dicht ausfalle, wodurch das nachherige Aussüssen bedeutend erleichtert wird. Sobald die Fällung vollendet ist, giesst man den Inhalt der Schaale oder des Kessels in einen irdenen Topf von passender Grösse aus. Man lässt absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Heberöhre ab, giesst den Rückstand auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, bringt ihn, nachdem alle Flüssigkeit gut abgeflossen, in den Topf zurück, übergiesst von Neuem mit kalkfreien Wasser, rührt mit einem hölzernen Stabe wohl um, lässt absetzen u. s. w. Man wiederholt diese Operation noch mehrmals, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, worauf man den Niederschlag entweder behutsam auspresst oder auf unglasirte gebrannte Thonplatten ausbreitet und, gegen Staub geschützt, in dem Trockenschrank vollends trocken werden lässt. Den trockenen Niederschlag zerreibt man zu feinem Pulver, dieses dann mit Wasser zu einem feinen Schlamme, welchen man von Neuem mit heissem destillirten Wasser aussüsst, bis das abfliessende Wasser Chlorbaryum oder Silberlösung gar nicht mehr trübt, und lässt abermals trocken werden. Mit dem also gewonnenen basisch-kohlensauren Zinkoxyd (*Zincum hydrico-carbonicum*) wird nun ein hessischer Schmelztiegel oder ein unglasirter irdener Topf von nicht allzugrossem Umfange gefüllt, letzterer mit einem passenden Deckel bedeckt, in einem Windofen auf einen hohen Ziegelstein gestellt und allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Von Zeit zu Zeit nimmt man aus der Mitte des Tiegels eine kleine Probe heraus, zerrührt diese in einem Probirkelche mit etwas Wasser und fügt dann verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zu — sobald keine Luftentwickelung mehr wahrgenommen wird, ist die Operation

Kohlensaures Zinkoxyd.

vollendet. Man schüttet den Inhalt des Tiegels in eine bereitstehende erwärmte Porcellanschaale aus, füllt ihn von Neuem mit einer frischen Portion von dem ungeglühten Niederschlage und fährt so fort, bis alles in kohlensäurefreies Zinkoxyd verwandelt ist, welches man in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt.

**Eigenschaften des reinen Zinkoxyds.** Das reine Zinkoxyd, gleichviel ob es auf trocknem oder auf nassem Wege bereitet worden, ist ein weisses, zartes, lockeres (das erstere ist gewöhnlich lockerer als das letztere), geschmack- und geruchloses Pulver, welches sich beim Erhitzen blass citronengelb färbt, nach dem Erkalten aber wieder weiss wird; zuweilen behält das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd nach dem Glühen einen Stich ins Gelbe, ohne darum verunreinigt zu sein. Es besteht in 100 Theilen aus 80, Zink und 19,73 Sauerstoff, ist feuerbeständig, nicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in kohlensäurefreien fixen Alkalien, in wässerigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak, in Säuren, zieht in der Luft, obwohl langsam, Kohlensäure an.

**Erkennung und Prüfung des Zinkoxyds.** Man erkennt das Zinkoxyd als solches an den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten und an dem Verhalten der mittelst concentrirten Essigs gewonnenen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser — es entsteht eine reichliche rein weisse Trübung. Die Reinheit geht daraus hervor, dass die Abkochung mit reinem Wasser nach dem Abfiltriren ein Filtrat liefert, welches beim Verdunsten auf Platinblech keinen Rückstand liefert, auch weder durch Chlorbaryum-, noch durch Höllensteinlösung gefällt wird. Mit einem Ueberschuss von concentrirtem Essig (1 : 6) in der Wärme digerirt, muss es ohne Aufbrausen vollständig gelöst werden, auch muss die nachträglich mit Wasser verdünnte Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas rein weiss und so vollständig ausgefällt werden, dass die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten ebenfalls keinen Rückstand zurücklässt. Auch durch die 10fache Menge offic. verdünnter Schwefelsäure wird es in gleicher Weise ohne Rückstand aufgenommen; die klare schwefelsaure Lösung wird beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt.

---

Ausser dem auf nassem Wege gewonnenen Zinkoxyd (*Zincum oxydatum purum* der Pharmakopöen) hat Ph. Germ. 1872 auch das im grossem Maassstabe auf trockenem Wege erzeugte Zinkweiss unter dem Namen *Zincum oxydatum venale* aufgenommen und verlangt von diesem, dass es in Essigsäure und Aetzkalilauge löslich sei. Hierdurch ist aber ein erheblicher Gehalt an Bleiweiss, wie solcher in manchen Zinkweisssorten des Handels wohl vorkommt, nicht ausgeschlossen. Wird aber zur Prüfung anstatt Essigsäure die 10fache Menge offic. reiner verdünnter Schwefelsäure angewandt, so geht aus der mit unerheblichem Rückstande erfolgenden Lösung auch der unerhebliche Gehalt an Bleiweiss hervor und in nicht mindern Grade auch, wie bei Anwendung von Essigsäure, die Abwesenheit eines erheblichen Gehalts an schwefelsaurem Kalk oder Baryt, womit das Zinkweiss des Handels nicht selten vermischt vorkommt. Wird nun der verbliebene Rückstand mit einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron digerirt, so geht vorhandenes schwefelsaures Bleioxyd in Lösung über (vgl. § 351) und die wenn nöthig filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz getrübt. Ist aber bei vollständiger Löslichkeit der fraglichen Waare in Essigsäure das Augenmerk allein oder vorzugsweise auf die Erkenntniss eines mehr als zulässig grossen Gehalts an Bleiweiss gerichtet, so kann zu diesem Zwecke folgendes von E. Biltz a. a. O. S. 256 angegebene Verfahren befolgt werden.

2 Decigrm. des zu prüfenden Zinkoxyds werden durch Erwärmen in 2 Grm. verd. Essigsäure gelöst, und dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten einige Tropfen Iodkaliumlösung zugesetzt. Ist nicht mehr als ein halbes Proc. Bleioxyd vor-

handen, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos und klar; ist aber mehr vorhanden, so tritt gelbe Trübung ein, die schon bei 1 Proc. Bleioxyd ziemlich stark ist, und bald Absatz von Iodblei bildet.

---

Anderweitige als Arzneimittel angewandte zinkische Producte und deren Prüfung.

§ 329. Unter den antiquirten Namen *Tutia, Nihilum album* (weisses Nichts, richtiger: weisses Nicht, d. h. weisser Rauch, denn Nicht bedeutet in der hüttenmännischen Sprache soviel als Rauch), *Pompholix, Lapis Calaminaris* kommen im Droguenhandel Substanzen vor und werden hin und wieder noch als äussere Heilmittel angewandt, welche, wenn ächt, als wesentliches Material Zinkoxyd enthalten. Weil aber an deren Stelle nicht selten auch Stoffe abgegeben werden, welche mit den genannten Substanzen nichts anderes gemein haben, als höchstens das äussere Ansehen, so ist unter allen Umständen eine vorgängige qualitative Prüfung derselben auf Zinkgehalt unerlässlich. Solche Prüfung kann aber leicht, sowohl auf trockenem Wege mittelst des Löthrohres (a), als auch auf nassem Wege (b u. c) ausgeführt werden.

a. Man mischt etwas von dem fraglichen Körper mit trockenem kohlensauren Natron und erhitzt die Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint (vgl. S. 649).

b. Man zerreibt etwas von dem fraglichen Körper sehr fein, übergiesst dann in einem Kölbchen mit einer Mischung aus Salmiakgeist, kohlensaurer Ammonflüssigkeit und Wasser zu gleichen Theilen, digerirt eine Zeit lang in mässiger Wärme, filtrirt und versetzt dann das Filtrat mit Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht ein weisser Niederschlag.

c. Man giebt 2—3 Grm. von der fein zerriebenen Substanz in ein Kochfläschchen, fügt die 10fache Menge offic. verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt unter öfterm Schütteln bis zum Kochen, welches man einige Zeit unterhält. Man verdünnt dann mit etwas Wasser, giebt das Ganze auf ein Filter und spült nach Ablauf der Flüssigkeit Kölbchen und Filter mit etwas Wasser nach — je geringer das Ungelöste (Kieselsäure, schwefelsaure alkalische Erden, möglicher Weise auch schwefelsaures Bleioxyd), desto besser. In das Filtrat lässt man nun Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen — je geringer die Trübung (Schwefelkupfer, Schwefelcadmium u. s. w.), desto besser. Man filtrirt, wenn nöthig, erhitzt das Filtrat bis zur Austreibung allen Schwefelwasserstoffs, giebt dann Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs hinzu und schliesslich Aetzammoniak in starkem Ueberschusse — je geringer der Niederschlag (Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde), desto besser. Man filtrirt und lässt Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat abermals einströmen oder versetzt mit Schwefelammoniumflüssigkeit — je reichlicher der Niederschlag (Schwefelzink), desto reicher die Substanz an Zinkoxyd. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Ammon geprüft — eine weisse Trübung weist auf die Anwesenheit von Magnesia oder auch Kalk hin.

## 2. Schwefelsaures Zinkoxyd.



$ZnOSO^3 7HO$ oder $ZnOSO^3 HO + 6$ Aq. $= 143,6$ oder $SO^4 Zn + 7 H^2O = 287,2$.

(*Zincum sulfuricum s. oxydatum sulfuricum, Sulfas zincicus, Vitriolum album purum.*)

Zinkvitriol.

§ 330. Man verdünnt in einer Porcellanschaale 5 Th. englische Schwefelsäure mit der 5—6fachen Menge Wasser, setzt dazu 3½—4 Th. Zink in ganzen Stücken (am besten Abschnitzel von Zinkblech, welche leicht und billig aus den Werkstätten der Klempner erhalten werden können), und lässt das Ganze zunächst unter freiem Himmel und, wenn die erste heftige Einwirkung nachgelassen, in der Wärme so lange stehen, bis eine Gasentwickelung nicht mehr wahrgenommen

wird. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, das rückständige Zink mit etwas Wasser abgespült und mit diesem Wasser das Filter ausgesüsst. Die Lösung enthält nun ausser Zink mehrentheils auch eine geringe Menge Eisenoxydul, von dem selten fehlenden Eisengehalt des Zinkes herrührend, in Auflösung. Die übrigen in dem angewandten metallischen Zink möglicher Weise enthalten gewesenen fremden Metalle (Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen) sind in Gestalt eines schwammigen schwarzen Rückstandes ungelöst geblieben (das Arsen, wenn es gegenwärtig war, ist grösstentheils als Arsenwasserstoffgas entwichen). Die Lösung wird nun zunächst auf Eisengehalt geprüft (Zinkblech ist wohl zuweilen ganz frei davon), indem man etwas von dem Filtrate in einem Kelchglase mit aufgelöstem rothen Blutlaugensalz zusammenbringt: bei Abwesenheit von Eisenoxydul entsteht ein blassgelbrother, bei dessen Anwesenheit ein grünlicher Niederschlag. Um in letzterem Falle das Eisen zu beseitigen, muss es zunächst in Oxyd übergeführt werden, was am zweckmässigsten entweder mittelst chromsauren Kalis (a) oder mittelst Bleihyperoxyds (b) geschehen kann.

Darstellung von reinem schwefelsauren Zinkoxyd

a. Man giesst die eisenoxydulhaltige Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds in eine bestrickte oder auch gewöhnliche Porcellanschaale, setzt diese auf freies Feuer oder auch in letzterem Falle in das Sandbad und erwärmt den Inhalt bis nahe zum Sieden. In die heisse Flüssigkeit tröpfelt man nun unter Umrühren aufgelöstes zweifach-chromsaures Kali behutsam zu. Die Flüssigkeit nimmt alsbald eine grünliche Farbe an, indem das Eisenoxydul auf Kosten der Chromsäure zu Oxyd, letztere aber zu Chromoxyd wird, welches eben die grüne Farbe bedingt. Man fährt mit dem Zutröpfeln der Lösung des chromsauren Kalis fort, bis die grünliche Farbe missfarbig zu werden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so setzt man etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes (käufliches) Zinkoxyd zu, bis ein dauernder rostfarbener Niederschlag sich einstellt. Man filtrirt ab und prüft, ob Schwefelammonium nun einen rein weissen Niederschlag veranlasst. Ist dies der Fall, so ist alles Eisenoxyd und mit diesem auch das Chromoxyd niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Sollte aber der durch Schwefelammonium veranlasste Niederschlag noch nicht rein weiss erscheinen, so muss noch etwas Zinkoxyd zugefügt werden. Etwas zu viel von diesem letzteren ist ohne Nachtheil. Ein übermässiger Zusatz von chromsaurem Kali bewirkt aber, dass die filtrirte Flüssigkeit durch Chromsäuregehalt gelb gefärbt erscheint; bei einiger Aufmerksamkeit kann aber dieses leicht vermieden werden. Wäre aber doch ein solches Uebermaass von Chromsäure vorhanden, so bringt man das gelb gefärbte Filtrat in die Porcellanschaale zurück, erwärmt von Neuem, setzt unter Umrühren wässerige schwefelige Säure zu, bis die Flüssigkeit darnach riecht, und dann abermals etwas mit Wasser zu einer Milch zerrührtes Zinkoxyd, wodurch das aus der Chromsäure durch Wirkung der schwefeligen Säure entstandene Chromoxyd gefällt wird. Man filtrirt abermals, setzt zu dem Filtrate, welches wegen des Uebermaasses an Zinkoxyd schwach opalisirt, etwas Schwefelsäure zu, verdunstet, und lässt dann die concentrirte Flüssigkeit in der Kälte krystallisiren. Die Krystalle werden in einem Verdrängungstrichter gesammelt, gut abtropfen gelassen und dann auf unglasirten Thonplatten oder Dachziegeln über weisses Fliesspapier ausgebreitet und in mässig warmer Luft vollends getrocknet.

mittelst Chromsäure,

b. Man zerrührt etwas braunes Bleihyperoxyd, welches bei der Behandlung von Mennige mit officineller Salpetersäure, behufs der Darstellung von salpetersaurem Bleioxyd, gewonnen wird, mit reinem Wasser an und setzt davon zu der heissen Lösung des eisenoxydulhaltigen schwefelsauren Zinkoxyds unter Umrühren zu, bis eine abfiltrirte kleine Probe nicht mehr auf Eisengehalt reagirt. Ein Theil Hyperoxyd auf 200 Th. aufgelösten Salzes wird in den meisten Fällen vollkommen ausreichend sein. Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $2 FeO SO^3 + PbO^2 = Fe^2O^3 . SO^3 + PbO SO^3$. Beide Producte, das basische schwefelsaure Eisenoxyd und das schwefelsaure Bleioxyd, bleiben beim Abfiltriren der Flüssigkeit als unlöslich in dem Filter zurück. Das Filtrat selbst wird wie im Vorhergehenden durch Verdunsten concentrirt und krystallisiren gelassen.

mittelst Bleihyperoxyds.

§. 331. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molec. Wasser, wovon 1 Molec. salinisches Wasser, ganz

Dessen Eigenschaften.

wie es mit der schwefelsauren Magnesia der Fall ist. Erfolgt die Krystallisation langsam durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung bei gewöhnlicher Sommertemperatur, so bilden sich grosse Krystalle, welche gerade rhombische Säulen (2gliederig) sind; erfolgt aber die Krystallisation aus einer heiss concentrirten Läsung durch Abkühlen, so entstehen kleine nadelförmige Krystalle, welche im Aeussern ganz dem im Handel vorkommenden Bittersalz gleichen, sofort aber durch die saure Reaction der Lösung auf Lckmuspapier und die erfolgende starke weisse Trübung derselben beim Vermischen mit viel Schwefelwasserstoffwasser davon unterschieden werden können. Die Krystalle enthalten in 100 Th. 28,24 Zinkoxyd, 27,87 Schwefelsäure und 43,89 Wasser, wovon $^6/_7$ schon unterhalb $100^0$ entweichen; zur Austreibung des salinischen Wassers ist eine weit höhere Erhitzung ($220^0$) nothwendig. In sehr starker Glühhitze wird auch die Schwefelsäure ausgetrieben und zwar in Form von schwefeliger Säure und Sauerstoff (worauf sich auch eine Gewinnung von Sauerstoffgas in grossem Maassstabe gründet). Vom krystallisirten Salze lösen 100 Th. Wasser bei $+ 10^0$ 138 Th., bei $+ 20^0$ $161^1/_2$, bei $+ 100^0$ $653^1/_2$ Th. auf. Die bei $+ 15^0$ C. gesättigte Lösung enthält 60 $^0/_0$ Salz und hat ein spec. Gew. = 1,445; eine 50 $^0/_0$ Salz enthaltende Lösung hat bei gleicher Temperatur ein spec. Gew. = 1,353; bei 25 $^0/_0$ ist das spec. Gew. = 1,1574 (Gerlach). Starker Weingeist nimmt nur Spuren davon auf. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, schmeckt widerlich, wird durch Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt und verhält sich überhaupt gegen Reagentien wie S. 117 und 648 von den Schwefelsäure- und Zinkoxydsalzen im Allgemeinen angegeben. — Mit schwefelsaurem Ammon und schwefelsaurem Kali verbindet sich schwefelsaures Zinkoxyd zu Doppelsalzen, in welchen die genannten Salze das salinische Wasser vertreten, und welche daher in Krystallform und Zusammensetzungsweise mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesia übereinstimmen.

Erkennung und Prüfung des schwefelsauren Zinkoxyds.

Man erkennt das schwefelsaure Zinkoxyd, wenn nicht selbst bereitet, als solches und bezüglich der Reinheit leicht an den oben beschriebenen Verhältnissen. Die Abwesenheit von Magnesiasalz überhaupt wird erkannt, indem man etwas von der verdünnten wässerigen Lösung zunächst mit Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit in Ueberschuss versetzt und schüttelt — die anfänglich trübe Mischung wird schliesslich wiederum vollkommen klar, giebt auch beim Erhitzen keinen Ammoniakgeruch aus (Abwesenheit von Ammonsalzen). Die Abwesenheit von Kali- oder Natronsalz ergiebt sich, wenn man etwa 1 Grm. von dem Präparate in der 10fachen Menge Wasser löst, zu dieser Lösung 14 Decigrm. krystallisirtes essigsaures Bleioxyd, welche man ebenfalls in der 10fachen Menge Wasser gelöst hat, zufügt, dann abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas in Uebermaass ausfällt. Die vom Schwefelzink und Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Verdunsten nichts zurücklassen. Ein Rückstand, welcher beim weitern Erhitzen bis zum Glühen und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen Curcumapapier bräunt, würde die Anwesenheit eines solchen Salzes ergeben und eine weitere Prüfung auf dem Oehre des Platindrahts in der Löthrohrflamme die Art desselben andeuten.

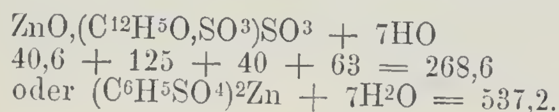
---

Weisser Vitriol.

§ 332. Unter den Namen weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch wird schwefelsaures Zinkoxyd, behufs der Anwendung in der Technik und als äusseres Mittel in der Veterinärpraxis, in den Handel gebracht, welches mehrentheils durch Auslaugen der an der Luft bei nicht allzuhoher Temperatur gerösteten Zinkblende (natürliches Schwefelzink), Eindampfen der Flüssigkeit in

bleiernen Pfannen, Krystallisirenlassen, Schmelzen der Krystalle in kupfernen Kesseln und Ausgiessen in Formen, worin die Masse erstarrt, gewonnen wird. Dieses rohe schwefelsaure Zinkoxyd ist mehrentheils durch Eisen, Kupfer, Mangan, Cadmium, Kalk und Magnesia mehr oder weniger verunreinigt, es giebt daher mit Wasser keine klare Lösung, auch wird diese nach dem Abfiltriren durch Gallustinctur mehr oder weniger gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mehr oder weniger farbig, durch verdünnte Aetzkalilösung in Ueberschuss mehrentheils dauernd getrübt. Vor dem Löthrohre auf der Kohle verhält es sich dem reinen Salze ähnlich (d. h. es schmilzt zunächst im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schwefelige Säure, welche am Geruche erkennbar, wird unter starkem phosphorischen Leuchten blasscitrongelb und nach vorgängigem Befeuchten mit salpetersaurer Kobaltlösung grün. Bittersalz färbt sich unter ähnlichen Verhältnissen röthlich, Alaun blau). Auch auf nassem Wege ist der weisse Vitriol bezüglich seiner Hauptbestandtheile (Zinkoxyd und Schwefelsäure) leicht zu erkennen. Man löst zu diesem Behufe eine geringe Menge davon in Wasser auf, filtrirt, giebt zu dem Filtrate schwefelsäurefreie Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit in einigem Uebermaasse zu, schüttelt, filtrirt abermals, theilt das Filtrat in zwei Theile, versetzt den einen mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit, den andern nach vorgängigem Ansäuren mit verdünnter reiner Salzsäure mit aufgelöstem Chlorbaryum. In beiden Fällen wird ein weisser Niederschlag entstehen; der erstere ist Schwefelzink, der letztere schwefelsaurer Baryt.

## 3. Carbol- oder Phenylschwefelsaures Zinkoxyd.



$$ZnO,(C^{12}H^5O,SO^3)SO^3 + 7HO$$
$$40,6 + 125 + 40 + 63 = 268,6$$
$$\text{oder } (C^6H^5SO^4)^2Zn + 7H^2O = 537,2.$$

(*Zincum sulfocarbolicum s. phenylosulfuricum.*)

§ 333. Man wägt in einem Setzkolben von angemessenem räumlichen Inhalt 4 Gewth. krystallisirte Carbolsäure, welche man vorher durch Erwärmung flüssig gemacht, giebt allmälig unter Umschütteln 5 Gewth. reine conc. Schwefelsäure hinzu, verschliesst den Kolben dicht und stellt denselben durch einige Tage in gelinder Wärme bei Seite. Man nimmt hierauf das Gemisch, worin nun Phenylschwefelsäure und wasserreichere Schwefelsäure enthalten, in demselben Kolben mit dem mehrfachen Volum reinen Wassers auf (wobei keine Abscheidung irgend eines öligen Körpers stattfinden darf, gegenfalls die benutzte Carbolsäure unrein war und vor weiterem Vorgehen jener ölige Körper mittelst eines Scheidetrichters beseitigt werden muss) und trägt unter Umschütteln Zinkoxyd ein, bis solches auch nach längerer Zeit nicht mehr gelöst wird. Man filtrirt hierauf in eine Porcellanschaale ab, spült Kolben und Filter mit Wasser nach, lässt das Filtrat abdunsten, giesst den syrupigen Rückstand in den tarirten Kolben zurück, spült die Schaale mit gleichviel alkoholisirtem Weingeiste nach und giebt schliesslich unter Schütteln noch dreimal soviel von demselben Weingeiste hinzu. Das gepaarte Zinksalz bleibt in Lösung, das schwefelsaure Zinkoxyd wird abgeschieden. Man stellt den Kolben durch einige Tage bei Seite, behufs möglichst vollständiger Abscheidung des letztern Salzes, filtrirt dann in einen Destillirkolben ab, süsst Kolben und Filter mit etwas höchstrectificirtem Weingeiste aus, giebt zu dem Filtrate dem Gewichte nach soviel Wasser zu, als der salzige Syrup betrug und destillirt unter Benutzung eines Mitscherlich'schen Kühlers den Weingeist ab, welchen man zu einem gleichen Zwecke aufbewahrt.

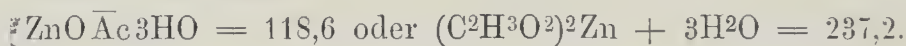
Die im Kolben verbliebene wässerige Lösung wird in ein Filter gegeben, dessen Wandungen zuvor mit Wasser benässt und dann mit Kohlenpulver bestreuet worden, und das Filtrat schliesslich bei gelinder Wärme bis zur Salzhaut abgedunstet, dann krystallisiren gelassen. Die Krystalle werden in einem Trichter gesammelt, nach Abfluss der Flüssigkeit auf eine Thonplatte zum Trocknen ausgebreitet, darauf in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Mutter-

lauge wird vollständig eintrocknen gelassen, der Rückstand fein zerrieben und als wasserleeres Salz aufbewahrt, wovon 3 Gewth. nahehin gleich sind 4 Gewth. von dem krystallisirten Salze.

Das krystallisirte phenylschwefelsaure Zinkoxyd stellt farblose säulenförmige rhombische Krystalle dar von schwachem Geruche nach Phenylsäure und scharfem metallischem Geschmacke, enthält wenig über 15 Proc. Zinkoxyd, verwittert an trockener Luft leicht, ist in 2 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und doppelt soviel höchstrectificirtem Weingeiste löslich. Das vollständig ausgetrocknete und zerriebene Salz ist ein weisses Pulver, welches etwas unter 20 Proc. Zinkoxyd enthält. Die conc. wässerige Lösung des Salzes veranlasst beim Eintröpfeln in etwas von einer verdünnten Eisenchloridflüssigkeit eine violette Färbung, beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Trübung, in stärkstem Weingeist dagegen weder Färbung noch Fällung (Abwesenheit von schwefelsaurem Zinkoxyd).

Um bei einem nicht selbst bereiteten Präparate, nachdem aus dem Zutreffen der vorstehenden Reactionen, die Identität erkannt worden, auch die Abwesenheit erdiger und alkalischer Basen festzustellen, verfährt man in nachstehender Weise. Man löst etwa 1 Grm. in 10 Grm. Wasser auf, giebt Aetzammoniak hinzu, bis der anfangs entstehende weisse Niederschlag wieder aufgelöst (eine unvollständige Lösung würde auf Thonerde oder Magnesia hinweisen) und lässt schliesslich Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks einströmen. Man filtrirt das Schwefelzink ab, lässt das klare Filtrat in einem dünnen Porcellanschälchen verdunsten und erhitzt den Rückstand allmälig bis zum Glühen — es darf nun kaum etwas zurückbleiben.

## 4. Essigsaures Zinkoxyd.



$ZnO\bar{A}c3HO = 118{,}6$ oder $(C^2H^3O^2)^2Zn + 3H^2O = 237{,}2$.

(*Zincum oxydatum aceticum. Acetas zincicus.*)

Essigsaures Zinkoxyd.

§ 334. Vier Theile Zinkoxyd (es kann käufliches oder sogenannter Zinkweiss sein, nachdem man sich von dessen hinreichender Reinheit überzeugt hat durch Uebergiessen eines Theils desselben mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die weisse Farbe nicht die mindeste Aenderung erleiden darf, und durch Erwärmen eines andern Theils mit verdünnter Kalilauge, worin es ohne Rückstand sich lösen muss) werden in einer Porcellanschaale mit Wasser zu einer Milch angerührt, darauf mit 21 Th. concentrirtem Essig von 1,038 spec. Gew. bei 15° C. übergossen und in gelinder Wärme eine Zeit lang digerirt. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, das Filtrat mit etwas Essigsäure versetzt (um etwa vorhandenes basisches Salz zu beseitigen), durch Verdunsten im Sandbade concentrirt, darauf durch langsames Abkühlen hrystallisiren gelassen.

Das essigsaure Zinkoxyd bildet farblose, perlmutterglänzende, feine, sechsseitige, blätterige oder schuppenförmige Krystalle, oder grosse, fett anzufühlende, schiefe, rhombische, zu Tafeln verkürzte Prismen (2- und 1gliederig), welche in 100 Th. 33,90 Zinkoxyd, 43,22 Essigsäure und 22,88 Wasser enthalten, in der Luft schon bei mittlerer Temperatur etwas Wasser und Essigsäure verlieren, daher deren schwacher Geruch nach Essigsäure, und sich dann nicht mehr vollständig in Wasser lösen. Stärker erhitzt schmelzen sie im Krystallwasser, werden wasserfrei und bei weiterer Erhitzung zersetzt unter Ausgabe von Aceton, Kohlensäure und

anderen Zersetzungsproducten unter Zurücklassung von Zinkoxyd. Die Krystalle sind in 3 Th. kalten, 1/2 Th. heissen Wassers, 30 Th. kalten, 2 Th. heissen höchstrectificirten Weingeistes löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Gallustinctur und Gerbsäurelösung unvollständig (*Zincum tannicum*), durch Schwefelwasserstoff vollständig weiss gefällt, durch schwefelsaure Eisenoxydlösung nicht getrübt, aber geröthet.

Man erkennt das essigsaure Zinkoxyd als solches leicht an den eben beschriebenen Verhältnissen. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in verdünnter Kali- oder Natronlauge (Abwesenheit von Magnesia), ebenso in Salmiakgeist (Abwesenheit von Thonerde) und kohlensaurer Ammonflüssigkeit (Abwesenheit von alkalischen Erden) und dem rein weissen Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium in diesen Lösungen hervorbringen (Abwesenheit von Blei, Kupfer, Cadmium u. s. w.).

## 5. Baldriansaures Zinkoxyd.

$ZnO\,\bar{V}a = 133{,}6$ oder $(C^5H^9O^2)^2Zn = 267{,}2$.

(*Zincum oxydatum valerianicum. Valerianas zincicus.*)

§ 335. Man wägt in einer Porcellanmensur von angemessener Grösse 12 Th. dreifach-gewässerte Baldriansäure ab und fügt dazu allmälig und unter Umrühren mit einem Glasstab soviel von einer concentrirten Lösung von reinem kohlensauren Natron, als zur Neutralisation der Säure erforderlich (man wird etwa 14 bis 14½ Th. krystallisirtes Salz bedürfen). Andererseits werden 12 Th. krystallisirtes essigsaures Zinkoxyd in der dreifachen Menge heissen Wassers gelöst und nun beide Lösungen rasch zusammengegossen und das Gemisch mit dem Glasstabe wohl umgerührt. Nach 12 Stunden wird die krystallinische breiige Masse auf ein weisses leinenes Seihetuch gebracht, abfliessen gelassen, nachträglich noch ein wenig kaltes destillirtes Wasser aufgegossen, nach dessen Abfluss der Rückstand behutsam ausgepresst und endlich der Presskuchen zerbröckelt, dann in einem Spahnsiebe in der Wärme ausgetrocknet und endlich in einem Porcellanmörser zerrieben. Es wird nahe ebensoviel als das verbrauchte essigsaure Zinkoxyd betragen. *Baldriansaures Zinkoxyd.*

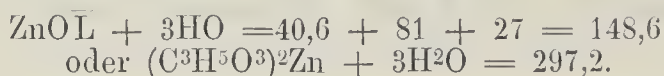
Das in vorhergehender Weise bereitete baldriansaure Zinkoxyd ist ein sehr weisses, schuppig krystallinisches Pulver, doch kann es auch durch Verdunstenlassen der wässerigen Lösung in gelinder Wärme in Gestalt von perlmutterglänzenden blätterigen oder auch schuppigen Krystallen gewonnen werden. Es riecht nach Baldriansäure, schmeckt schrumpfend süsslich, löst sich wenig (1 : 90) in kaltem Wasser, mehr in Weingeist, kaum in Aether. Versucht man, die wässerige Lösung in einer der Siedehitze nahen Temperatur zu concentriren, so entweicht Baldriansäure, und ein basisches Salz scheidet sich in öligen Tropfen auf der Oberfläche ab. Das bei der Temperatur des siedenden Wassers getrocknete Salz ist wasserleer und enthält somit 30% Zinkoxyd, welche zurückbleiben, wenn es in einer tarirten Platinschaale mit etwas Salpetersäure übergossen und allmälig bis zum Glühen erhitzt wird. *Eigenschaften des baldriansauren Zinkoxyds.*

Durch das letztere Verhältniss und ausserdem durch das Verhalten zu Wasser, Salzsäure und kohlensaurem Ammoniumoxyd wird das baldriansaure Zinkoxyd bezüglich seiner Aechtheit und Reinheit wesentlich charakterisirt. Werden nämlich 1½—2 Grm. mit der vierfachen Menge Wasser übergossen, geschüttelt und dann abfiltrirt, so darf das Filtrat durch einige Tropfen verdünnter Eisenchlorid- *Erkennung und Prüfung.*

lösung nicht geröthet werden — Abwesenheit von Essigsäure. Wird der Rückstand im Probircylinder und im Filter mit etwas erwärmter verdünnter Salzsäure übergossen, so muss es vollständig und unter Auftreten eines starken Geruches nach Baldriansäure gelöst werden. Wird die salzsaure Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon versetzt, so entsteht zunächst wohl eine weisse Trübung, welche zuletzt jedoch vollständig verschwinden muss (Abwesenheit von alkalischen Erden). Die ammoniakalische Flüssigkeit portionweisse mit Schwefelwasserstoffwasser und wenig Phosphorsäure versetzt, erleidet im ersten Falle eine weisse Fällung, im letzteren keine Veränderung (Abwesenheit von Magnesia).

## 6. Milchsaures Zinkoxyd.

(*Zincum oxydatum lacticum, Lactas zincicus.*)



$$ZnO\bar{L} + 3HO = 40,6 + 81 + 27 = 148,6$$
$$\text{oder } (C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O = 297,2.$$

§. 336. Das milchsaure Zinkoxyd, dessen Herstellungsweise bereits §. 154 beschrieben worden ist, erscheint in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln oder kleinen zu Krusten vereinigten Krystallen oder, wenn zerrieben, als trockenes weisses Pulver, ist geruchlos, schmeckt zusammenziehend säuerlich, nicht bitter, enthält $31\,^1/_3$ Proc. Zinkoxyd. Es bedarf zur Lösung nahehin 60 Th. kalten Wassers, viel weniger von heissem, die Lösung röthet Lackmuspapier; in Weingeist ist es unlöslich. — Um die Identität und hinreichende Reinheit eines käuflichen Präparates festzustellen, unterwirft man dasselbe nachstehenden Prüfungen.

Etwas von dem Präparate wird auf der Kohle mittelst des Löthrohrs zunächst gelinde, dann in der innern Flamme stärker erhitzt — es schmilzt nicht, entwickelt zunächst entzündliche Dämpfe von eigenthümlichem brenzlichen Geruche, verkohlt dann und giebt dabei einen weissen Rauch aus.

Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben einige Gramme von dem Präparate mit nahehin der 15fachen Menge Wasser, erhitzt zunächst bis zum Sieden und lässt dann erkalten — es wird zunächst vollständig gelöst, krystallisirt aber beim Erkalten zum grossen Theile aus. Die überstehende Flüssigkeit wird nun portionweise wie nachstehend geprüft.

Man tröpfelt etwas von der Lösung in klares Schwefelwasserstoffwasser — es findet eine rein weisse Trübung statt (Nachweis des Zinks und der Abwesenheit solcher Metalle, welche unter den gegebenen Verhältnissen farbig gefällt werden).

Man giebt in einem Reagircylinder zu etwas von der wässerigen Flüssigkeit aufgelöstes kohlensaures Ammon und schüttelt — es entsteht anfangs eine weisse Trübung, welche bei weiterem Zusatze des Reagens wieder verschwindet (Abwesenheit von alkalischen Erden) und bei nachträglichem Zutröpfeln von aufgelöstem phosphorsauren Natron nicht wieder erscheint (Abwesenheit von Magnesia).

Man giebt in einem Reagircylinder zu etwas von der wässerigen Flüssigkeit einen Tropfen Eisenchloridlösung — es darf keine Röthung eintreten (Abwesenheit von Essigsäure).

Man prüft in gleicher Weise mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd — die Mischung muss klar bleiben (Abwesenheit von Schwefelsäure, Oxalsäure und Fruchtsäuren).

Man übergiesst in einem trockenen Reagircylinder etwas von dem Präparate mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure (S. 115), schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser — es darf auch nach längerer Zeit keine dunkele Färbung eintreten (Abwesenheit von Zucker).

Man erhitzt in einem Schälchen von Eisenblech etwas von dem Präparate bis zum Glühen, nimmt den erkalteten Rückstand mit wenigem Wasser auf und prüft mit Curcumapapier — es darf keine Bräunung stattfinden (Abwesenheit von Kali und Natron).

## 7. Chlorzink.



$ZnCl = 68$ oder $ZnCl^2 = 136$.

(Zinkchlorid. Salzsaures Zink. *Chloretum zincicum. Zincum chloratum s. muriaticum.*)

§ 337. Man übergiesst in einer Porcellanschaale 1 Th. Zink in groben Stücken, am besten Abschnitzel von Zinkblech, mit einem Gemisch aus der 4fachen Menge offic. reiner Salzsäure und gleichviel Wasser, lässt die Stoffe zunächst in der Kälte unter freiem Himmel, darauf, wenn die heftige Einwirkung nachgelassen, in der Wärme auf einander einwirken, bis alle Gasentwickelung aufgehört, verdünnt dann mit gleichviel Wasser, giesst vom ungelösten Zink in einen Setzkolben ab, spült letzteres mit etwasser nach, lässt die Flüssigkeit sich klären, giesst dann klar ab und giebt das letzte auf ein Filter. Zu der in einer Porcellanschaale vereinigten gesammten Flüssigkeit fügt man nun etwa 1/6 soviel officinelle reine Salpetersäure zu, als man Salzsäure in Anwendung genommen, und lässt endlich die Mischung im heissen Sandbade so weit verdunsten, bis eine mittelst des Porcellanspatels herausgenommene Probe, auf kaltes Porcellan ausgebreitet, sogleich erstarrt. Man nimmt nun die Schaale vom Feuer hinweg, lässt den Inhalt unter Umrühren erkalten, nimmt mit der 6—8fachen Menge Wasser auf und rührt von mit Wasser zu einer Milch angerührtem Zinkoxyd hinzu, bis es nicht mehr ganz gelöst wird. Hierdurch wird nun alles vorhandene Eisenoxyd, vom Eisengehalt des angewandten Zinks herrührend, abgeschieden. Derselbe Zweck, die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd und Ausfällung des letzteren, kann auch erreicht werden, wenn die filtrirte ursprüngliche Zinklösung unmittelbar mit gutem Chlorwasser versetzt und dann mit Zinkoxyd digerirt wird. Man ist in diesem Falle vollkommen sicher vor einer Verunreinigung durch Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Eisenoxyd und dem überschüssigen Zinkoxyd abgegossen, schliesslich abfiltrirt, das Filter mit etwas Wasser ausgesüsst und das Filtrat im heissen Sandbade oder bei Anwendung einer umstrickten Schaale über freiem Feuer soweit verdunstet, bis etwas davon auf kaltem Porcellan sogleich zu einer festen vollkommen trockenen Masse erstarrt. Man entfernt nun die Schaale vom Feuer, setzt dieselbe auf einen Strohkranz, rührt den Inhalt bis zur Verwandlung in ein weisses krümeliges Pulver, welches man noch warm in die zu dessen Aufnahme bestimmten etwas erwärmten Gläser füllt. Diese werden dann sogleich luftdicht verschlossen. Chlorzink.

Das in der vorbeschriebenen Weise bereitete Chlorzink ist ein sehr weisses, bröckliges, krystallinisches Pulver, zieht an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an, muss daher in Gläsern mit weiter Mündung und gut schliessenden Glasstöpseln, welche vor dem Aufsetzen mit Paraffin befettet und dann wieder mit Fliesspapier abgewischt worden sind, aufbewahrt werden (man kann auch mit Paraffin getränkte Korke benutzen). Das wasserfreie Chlorzink schmilzt in der Hitze (200—250°), kann dann in Höllensteinformen zu Stangen ausgegossen werden (*Zincum chloratum in baculis*), und lässt sich in höherer Temperatur (700—750° überdestilliren (*Butyrum Zinci*). Es enthält in 100 Th. 47,8 Zink und 52,2 Chlor, ist in Wasser, Eigenschaften.

Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung, gewöhnlich durch Ausscheidung von etwas basischem Chlorzink (Zinkoxychlorid) getrübt, röthet Lackmus, schmeckt und wirkt ätzend. Die Verwandtschaft des Clorzinks zum Wasser giebt der der concentrirten Schwefelsäure wenig nach, und es wirkt wie diese auf organische Körper zerstörend ein; es verkohlt Holz, führt die Alkohole in Aethere und Alkoholene über u. s. w.

---

Uebergiesst man trockenes Chlorzink mit gleichviel destillirtem Wasser, befördert durch Umrühren mit einem Glasstabe die Lösung, giesst die trübe Flüssigkeit in ein schmales hohes Cylinderglas und setzt letzteres bedeckt ruhig bei Seite, so lagert sich basisches Chlorzink am Boden ab und die darüber stehende klare Flüssigkeit kann von dem Bodensatze abgegossen werden. Wird nun diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen reiner Salzsäure versetzt und bei einer den Siedpunkt des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur verdunstet, bis sie syrupsdick geworden ist, so hat man nun Chlorzinklösung von nahe einem specifischen Gew. = 2, woraus bei einer Kälte von — $10^0$ farblose tafelförmige Krystalle (= Zn Cl 3 HO) sich ausscheiden, welche bei $0^0$ zu einem Syrup zerfliessen. Wird die Chlorzinklösung nur soweit verdunstet, dass sie bei + $15^0$ C. ein spec. Gew. = 1,8 zeigt, und werden in 100 Th. dieser 6 Th. Iodkalium gelöst und darauf so viel Iod zugefügt, dass davon ungelöst bleibt, so stellt die also gewonnene hellgebräunte Flüssigkeit das von F. Schulze für die Untersuchung von Zellenmembranen empfohlene Reagens dar (vgl. S. 214).

---

Erkennung und Prüfung.

Man erkent das Chlorzink als solches und rücksichtlich der Reinheit leicht an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohrs oder auf Platinblech — es schmilzt und verdampft in dicken weissen Dämpfen mit Zurücklassung eines geringen, in der Hitze gelb erscheinenden Ueberzugs; ferner daran, dass etwas von der mit weniger als gleichviel Wasser bewirkten und durch ein wenig Salzsäure aufgehellten Lösung beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes keine Trübung erfährt, ein anderer Theil derselben Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser entweder rein weiss oder auch gar nicht (bei grösserem Zusatze von Salzsäure) gefällt wird, ein dritter Theil endlich beim Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammon anfangs wohl getrübt, durch weiteren Zusatz desselben Reagens aber wieder klar wird.

## 8. Zink und Cyan.

§. 338. Mit dem an und für sich falschen Namen blausaures Zink (*Zincum borussicum s. hydrocyanicum*) hat man sowohl das wahre Cyanzink (a), als auch das Zink-Eisencyanür oder Cyaneisenzink (b) bezeichnet, zwei sowohl bezüglich der Zusammensetzung als auch des pharmakodynamischen Verhaltens ganz verschiedene Körper.

Reines Cyanzink.

a) Das wahre Cyanzink oder Zinkcyanür (*Zincum cyanatum s. Zincum cyanatum sine ferro, Cyanetum zincicum*) = Zn Cy = 58,6 oder $ZnCy^2$ = 117,2, wird folgendermaassen bereitet: Man löst 6 Th. essigsaures Zinkoxyd in 60 Th. Wasser auf, oder man löst 2 Th. Zinkoxyd in der erforderlichen Menge concentrirtesten Essigs (wovon man 10—11 Th. bedürfen wird), welchen man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, filtrirt und vermischt die Auflösung mit soviel Wasser, dass das Ganze 60 Th. betrage. In diese Flüssigkeit, welche man in ein mehr hohes als weites Gefäss gegossen, leitet man unter öfterem behutsamen Umrühren mit einem Glasstabe und mit der Vorsicht, nichts von dem unabsorbirt austretenden giftigen Gase einzuathmen, das mittelst 8 Th. krystallisirten gelben Blutlaugensalzes und 5 Th. conc. Schwefelsäure, welche zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden, entwickelte Cyanwasserstoffgas ein. Das essigsaure Zinkoxyd wird zersetzt, es wird Wasser gebildet, Essigsäure abgeschieden und

Cyanzink in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen, nämlich, unter Beibehaltung der einfachen Atomwerthe,

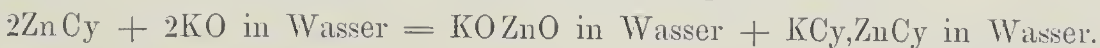


ZnO Ac in Wasser + HCy = HO + Ac in Wasser + Zn Cy.

Mineralsaure Zinksalze können die Stelle des essigsauren Zinkoxyds nicht vertreten, da dieselben durch Cyanwasserstoff nicht zersetzt werden; doch könnte auch anstatt der 6 Th. reinen essigsauren Zinkoxyds eine Auflösung von 7 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd und 8 Th. essigsaurem Natron in 60 Th. Wasser, welche nun in Folge vor sich gegangener Wechselzersetzung essigsaures Zinkoxyd enthält, benutzt werden. Das Auswaschen ist aber dann schwieriger. Der Niederschlag wird auf ein weisses leinenes Seihetuch gebracht, mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf auf unglasirten Thonplatten ausgetrocknet, in einem Porcellanmörser zerrieben und in das zur Aufnahme bestimmte Gefäss gefüllt. Es wird etwas weniger als die Hälfte vom angewandten essigsauren Zinksalz oder etwas mehr als $1\frac{1}{4}$ mal soviel als Zinkoxyd aufgelöst wurde, betragen.

Erkennung und Prüfung.

Es ist ein blendend weisses Pulver, geruchlos oder von sehr schwachem Geruch nach Blausäure, fast geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, wird durch schwache organische Säuren nicht verändert, durch Mineralsäuren unter Entwickelung von Blausäure und Bildung eines Zinksalzes zersetzt, z. B. ZnCy + HCl in Wasser = HCy + ZnCl in Wasser. Von ätzenden Alkalien wird es leicht aufgenommen; die Lösung enthält Zinkoxyd in Alkali gelöst und ein Cyanzink-Alkalimetall, welches ebenfalls in die Lösung übergeht, nämlich:

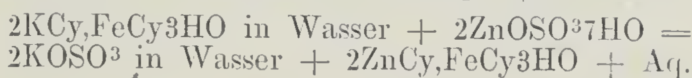


2ZnCy + 2KO in Wasser = KOZnO in Wasser + KCy,ZnCy in Wasser.

Es wirkt sehr giftig, darf daher niemals dispensirt werden, wenn nicht ausdrücklich dem Namen die nähere Angabe *sine ferro* beigefügt ist.

Zinkeisencyanür.

b) Cyan-Eisenzink oder Zink-Eisencyanür (*Zincum ferro-cyanatum, Cyanetum ferroso-zincicum, Zincum cyanatum c. ferro*) = 2ZnCy,FeCy3HO = 198,2 oder $(FeCy^6)Zn^2 + 3H^2O$ = 396,4, entsteht, wenn in eine Lösung von $8\frac{1}{2}$ Th. krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd in der 10fachen Wassermenge eine in gleichen Verhältnissen bereitete Lösung von 6 Th. krystallisirtem gelben Blutlaugensalz unter Umrühren mit einem Holz- oder Glasstabe langsam eingegossen wird; der Vorgang ist, unter gleicher Bedingung wie oben,



$$2KCy,FeCy3HO \text{ in Wasser} + 2ZnOSO^3 7HO =$$
$$2KOSO^3 \text{ in Wasser} + 2ZnCy,FeCy3HO + Aq.$$

Der Niederschlag wird auf ein leinenes Seihetuch gebracht, nach dem Abflusse der Flüssigkeit in dem Fällungsgefässe von Neuem mit destillirtem Wasser angerührt, auf das Seihetuch zurückgegeben und noch einige Male in gleicher Weise operirt, bis das Aussüsswasser bei der Prüfung mit Chlorbaryum keine oder nur noch eine sehr unbedeutende Reaction zeigt. Man presst aus, zerbröckelt den Presskuchen mit den Fingern, lässt dann im Trockenschranke austrocknen und zerreibt endlich in einem Porcellanmörser zu Pulver.

Eigenschaften.

Es ist ein trocknes weisses Pulver, in Wasser, Weingeist unlöslich, wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht zersetzt, wirkt nicht giftig. — Hat man, in umgekehrter Weise verfahrend, die Lösung des Zinksalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes gegossen, so entsteht zunächst eine zweifache Doppelverbindung aus Zinkeisencyanür und Kaliumeisencyanür = 3(2ZnCy,FeCy) + 2KCy,FeCy + 12HO (Mosander), wovon stets mehr oder weniger auch dem ersteren Niederschlage beigemengt ist, daher auch das Präparat, wenn etwas davon auf einem Eisenblech oder im offenen Porcellantiegel verbrannt wird, eine alkalisch reagirende Asche zurücklässt. — Das Zinkeisencyanür soll immer dispensirt werden, wenn in ärztlichen Präscriptionen die Namen *Zincum cyanatum, borussicum, zooticum, hydrocyanicum* oder *hydrocyanatum* ohne den ausdrücklichen Beisatz *sine ferro* gebraucht werden.

---

Unterscheidung des reinen und des eisenhaltigen Präparates.

Man erkennt die beiden eben beschriebenen Präparate als solche und unterscheidet sie von einander wesentlich an dem sehr verschiedenen Verhalten beim Erhitzen und gegen erwärmte verdünnte Salzsäure. Das reine Cyanzink hinterlässt beim Erhitzen in einem flachen Porcellanschälchen an der Luft reines Zinkoxyd, welches mit Salzsäure behandelt eine farblose Lösung giebt, die nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch Gallustinctur nicht verändert wird. Unmittelbar mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird das reine Cyanzink unter Auftreten des Geruchs nach Blausäure rasch aufgenommen zu einer Flüssigkeit, welche nach Austreibung der Blausäure beim Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammoniumoxyd zunächst weiss getrübt, durch mehr von dem Reagens aber wieder klar wird, bei nunmehrigem Zusatze von Schwefelammonium aber eine dauernde weisse Fällung erleidet. — Das Cyaneisenzink hinterlässt beim Erhitzen an der Luft eine gelbliche Asche, welche mit Salzsäure erwärmt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit aufgenommen wird, die nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser beim Zusatze von Gallustinctur eine bläulich-violette Färbung erleidet, und woraus kohlensaures Ammon Eisenoxyd ausfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelammonium ebenfalls weiss getrübt. Unmittelbar mit verdünnter Salzsäure behandelt, wird das Zinkeisencyanür kaum angegriffen.

## 43. Indium.

In = 36 (Cl. Winkler).

Indium.

§ 339. Dieses Metall wurde zuerst 1863 von F. Reich und Th. Richter wahrgenommen, als sie rohes Chlorzink, durch Behandlung eines zinkblendehaltigen Erzes mit Salzsäure, Eintrocknen der Lösung und Destilliren des Rückstandes gewonnen, einer spectral-analytischen Untersuchung (vgl. S. 551) behufs der Prüfung auf Thallium unterwarfen. Das Spectrum zeigte aber keine Thalliumlinie. dagegen eine indigoblaue, bis dahin unbekannte, daher die Benennung. Das in den Freiberger Hütten fabricirte Zink enthält neben geringen Mengen der gewöhnlichen Einmengungen 0,0448 % Indium, welches bei der Behandlung dieses Zinks mit einer zur Auflösung des ganzen Zinks nicht ganz zureichenden Menge Salzsäure beim Blei zurückbleibt. Dieser Rückstand wird zur Gewinnung zunächst von Indiumoxyd und demnächst von Indiummetall benutzt (vgl. Cl. Winkler in Erdm. Journ. f. prakt. Ch., Bd. 94, und Schröter ebend., Bd. 96 S. 447).

Das reine Metall hat die Farbe des Platins, ist aber noch weisser als Blei, besitzt im gewalzten Zustande ein spec. Gew. = 7,362, schmilzt noch unterhalb 400° C., verdampft erst in hoher Temperatur. Es zersetzt weder kaltes noch siedendes Wasser, wohl aber säurehaltiges, obwohl viel langsamer als Zink. Das kräftigste Oxydations- und Lösungsmittel ist Salpetersäure. Die Lösung enthält salpetersaures Indiumoxyd = InO; Alkalien schlagen daraus weisses Indiumoxydhydrat nieder, welches durch keinen Ueberschuss des Alkalis gelöst wird. Durch Erhitzen verliert es das Wasser, wird rothbraun und beim Erkalten strohgelb (wasserfreies Oxyd). Im Wasserstoffgasstrome erhitzt, wird dieses Oxyd zu Metall reducirt. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Lösungen von Indiumoxydsalzen ähnlich den Lösungen von Zinkoxydsalzen. Das aus essigsaurer Lösung ausgefällte Schwefelindium erscheint als schleimiger gelber Niederschlag, welcher zu rothbraunen spröden Stücken zusammentrocknet. Der schleimige Niederschlag wird von Schwefelammoniumlösung in der Kälte nicht aufgenommen, wohl aber beim Erwärmen, und scheidet sich beim Erkalten mit weisser Farbe wieder ab.

## 44. Gallium = Ga.

Gallium.

Dieses Metall wurde 1875 von Lecocq de Boisbaudran zunächst in der Blende (natürliches Schwefelzink) von Pierrefitte in Frankreich entdeckt und mit obigem Namen belegt. Ueber dessen chemische Verhältnisse, soweit dieselben erforscht sind, vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, S. 239 u. ff.

## 45. Kobalt.

$Co = 29{,}35$ oder $58{,}7$.

**Vorkommen und Eigenschaften des Kobalts.**

§ 340. Kobalthaltige Erze und Hüttenproducte sind schon in sehr frühen Zeiten zum Blaufärben des Glases benutzt worden, ohne dass man von der Ursache der färbenden Wirksamkeit Kenntniss hatte. Als solche wurde erst 1733 vom Bergrath Brandt in Stockholm der Gehalt der betreffenden Erze an einem eigenthümlichen Metall erkannt, welchem man bald allgemein den aus der Bergmanns-Sprache hergenommenen Namen Kobalt, *Cobaltum,* beilegte, obwohl auch jetzt noch häufig unter diesem Namen das gediegene Arsen (Scherbenkobalt) verstanden wird. Im Mineralreiche kommt das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsen (Speiskobalt) und mit Arsen und Schwefel (Glanzkobalt) vor, doch im Ganzen nicht besonders häufig. Das Kobalt dieser Erze wird durch verschiedene chemische Operationen in Kobaltoxyd verwandelt und letzteres kann schliesslich durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt werden. Es erscheint, auf solchem Wege gewonnen, als ein graues Pulver, welches unter einer Glasdecke zu einem Korn geschmolzen werden kann. Es besitzt in solchem Zustande die Farbe des Eisens, ist etwas dehnbar, hat ein spec. Gew. = 8,5—8,7, schmilzt etwas schwerer als Eisen, wird wie dieses, aber in geringerem Grade, vom Magnet angezogen und selbst bleibend magnetisch. Es zersetzt das Wasser erst in hoher Temperatur und bei Gegenwart von Säuren. Die Auflösung enthält im letzteren Falle Kobaltoxydul, $CoO$; ausserdem existiren noch ein Kobaltoxyd, $Co^2O^3$, Kobalthyperoxyd, $CoO^2$ und verschiedene Doppelverbindungen dieser Oxyde untereinander.

**Verhalten der Kobaltsalze gegen Reagentien.**

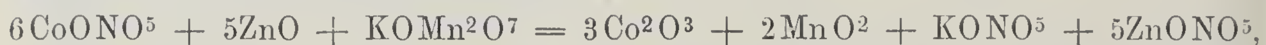
Das Kobaltoxydul bildet die Grundlage der Kobaltsauerstoffsalze. Diese sind im wasserfreien oder wasserarmen Zustande gewöhnlich blau, im gewässerten oder in verdünnter Lösung blassroth. Die wässerige Lösung der mineralsauren Kobaltoxydulsalze und ebenso des Kobaltchlorürs wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, die neutrale wässerige Lösung des essigsauren Salzes wird nur unvollständig gefällt, gar nicht bei vorwaltender Essigsäure, vollständig aber, wenn man die Essigsäure in dem Maasse, als sie frei wird, neutralisirt. Schwefelammonium fällt die Lösung der Kobaltsalze vollständig, besonders bei Gegenwart von Salmiak. Der schwarze Niederschlag ($CoS$) wird von offic. Chlorwasserstoffsäure weder zersetzt, noch aufgenommen (Unterschied von Schwefelzink, Schwefelmangan und Schwefeleisen, welche von offic. Chlorwasserstoffsäure rasch zersetzt und in Chlorüre übergeführt werden), ebenso auch nicht von Schwefelkalimetallen, wohl aber von einer Lösung von Cyankalium. — Gallustinctur fällt Kobaltsalzlösung nicht; gelbes Blutlaugensalz bewirkt einen graulich-grünen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. — Versetzt man etwas von einer Kobaltlösung zunächst mit Kaliflüssigkeit in Ueberschuss und darauf mit wässeriger Blausäure, so wird der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst, indem lösliches Kalium-Kobaltcyanür ($KCy,CoCy$) entsteht, dessen Lösung nun durch Schwefelammonium keine Fällung erleidet, woraus aber Salzsäure unter Zersetzung des ersten Gliedes der Verbindung Kobaltcyanür fällt. Wird aber das, überschüssige Blausäure enthaltende, Gemisch vorher gekocht, bis der Geruch nach Blausäure nicht mehr wahrnehmbar, so ist nun das Kalium-Kobaltcyanür unter Entweichen von Wasserstoff in Kalium-Kobaltcyanid übergegangen, nämlich:



$$2(KCy,CoCy) + KCy + HCy = H + (3KCy,Co^2Cy^3),$$

in dessen Lösung Salzsäure nun keine Fällung veranlasst (Unterschied von Nickel, welches keine derartige, durch Salzsäure unzersetzbare Verbindung eingeht und daher nach wie vor durch Salzsäure als Nickelcyanür gefällt wird). Die Ueberführung des Kobaltcyanürs in Cyanid kann bequemer als durch Kochen auch durch einen Zusatz von Bromwasser oder aufgelöstem Chlornatron bewirkt werden. — Wird in eine sehr stark verdünnte freie Salzsäure enthaltende Lösung von Kobaltchlorür Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, so ist hierdurch Kobaltchlorid ($Co^2Cl^3$) entstanden, das durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt in Kobaltoxyd übergeführt und als solches gefällt wird (weiterer Unter-

schied vom Nickel). Aehnliches findet statt, wenn eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul zunächst mit zu einer Milch zerrührtem Zinkoxyd vermischt, darauf von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zugesetzt wird. Kobaltoxyd und Manganhyperoxyd werden abgeschieden und die Flüssigkeit wird kobaltfrei, während gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Nickeloxydul keine Veränderung erfährt und gelöst bleibt. Die Quantität des zur Ausfällung verwandten übermangansauren Kalis steht in genauem Verhältnisse zu der Menge des Kobalt-Oxyduls, nämlich:



$$6\,CoONO^5 + 5ZnO + KOMn^2O^7 = 3\,Co^2O^3 + 2\,MnO^2 + KONO^5 + 5ZnONO^5,$$

so dass sich hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Kobalt bei Anwesenheit von Nickel gründet. — Wird eine Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit einer reichlichen Menge von einer conc. Lösung von salpeterigsaurem Kali, darauf mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, und das Ganze dann durch 12—24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen, so scheidet sich unter Entwickelung von Stickoxydgas alles Kobalt als salpeterigsaures Kobaltoxyd-Kali ($Co^2O^3 3KO 5NO^3 + 2HO$ bei + 100° C. getrocknet) aus in Gestalt eines röthlich-gelben krystallinischen Niederschlages, während etwa gleichzeitig vorhandenes Nickel gelöst bleibt. — Die Lösung der Kobaltoxydulsalze wird nach vorgängigem Zusatze von Salmiaklösung oder eines andern Ammoniumsalzes durch Kalilösung nicht gefällt, besonders wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird (weiterer Unterschied von den Nickelsalzen).

Ganz wesentlich charakteristisch für alle Kobaltverbindungen ist ausserdem noch deren Verhalten gegen Glasflüsse, welche, damit geschmolzen, dadurch blau gefärbt werden. Bringt man daher zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes aufgeschmolzenen Boraxperle etwas von einer auf Kobalt zu prüfenden Substanz und schmilzt die Perle in der Löthrohrflamme um, gleichviel in der äussern oder in der innern, so erscheint die Perle nach dem Erkalten schön blau gefärbt, wenn die geprüfte Substanz eine Kobaltverbindung war. Hierauf beruht die Anwendung mehrerer kobalthaltiger Producte (Zaffer) in der Porcellanmalerei und Glasfärberei und zur Fabrikation blauer Farben (Smalte).

*Sächsisches Kobaltoxyd.*

Zur Bereitung der als Reagens auf trockenem Wege benutzten salpetersauren Kobaltoxydullösung und ebenso der als sogenannte sympathetische Dinte benutzten Kobaltchlorürlösung kann am zweckmässigsten das im Handel unter dem Namen **sächsisches Kobaltoxyd** vorkommende Kobaltoxydulhydrat angewandt werden. Es ist ein blassrothes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft, in Kobaltoxyduloxyd übergehend, schwarz wird, in Säuren leicht löslich ist zu einer blassrothen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder in der Kälte noch beim Erwärmen gefällt wird (Unterschied vom arsenig- und arsensauren Kobaltoxydul). Wird zu einer solchen blassrosenrothen Kobaltlösung allmälig von einer grünen Nickellösung zugefügt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Färbung fast vollständig verschwunden ist und die Mischung somit fast farblos erscheint.

## 46. Nickel.

Ni = 29,35 oder 58,7.

*Nickel.*

§ 341. In dem Kupfernickel (das am häufigsten vorkommende Nickelerz = $Ni^2As$, dessen zuerst von **Hiaerne**, Leibarzt des Königs von Schweden, 1694 Erwähnung geschieht), einem dem Kupfer täuschend ähnlichen Mineral von damals unbekannter Zusammensetzung, entdeckte der schwedische Mineralog **Cronstedt** 1751 ein eigenthümliches, zuvor noch unbekannt gewesenes Metall, dem er den Namen **Nickel** beilegte.

*Vorkommen und Eigenschaften des Nickels.*

Behufs der Gewinnung des Metalls muss das Nickel aus diesem Erze, worin es mit Arsen verbunden ist, und ebenso aus anderen nickelhaltigen Erzen und Hüttenproducten (z. B. sogenannte Kobaltspeise, welche auf den Blaufarbenwerken als Nebenproduct gewonnen wird, im Wesentlichen aus Nickel und Arsen besteht und ausserdem noch geringe Mengen von anderen Metallen und Schwefel enthält) zunächst als Nickeloxyd abgeschieden werden. Aus

letzterem wird dann das Metall durch Kohle oder Wasserstoff reducirt. Durch letzteres Mittel wird es in Form eines grauschwarzen Pulvers erhalten, welches durch starkes Gebläsefeuer sich zusammenschmelzen lässt. Es besitzt in letzterem Zustande eine fast silberweisse Farbe, starken metallischen Glanz, grosse Härte und ein spec. Gewicht = 8,8; ist ziemlich geschmeidig, lässt sich walzen und zu Draht ausziehen; es ist sehr strengflüssig, kann wie Eisen magnetisch werden und behält auch den angenommenen Magnetismus dauernd bei. Es zersetzt reines Wasser nur in hoher Temperatur, leichter bei Anwesenheit einer Säure; am leichtesten wird es von Salpetersäure oxydirt und als Oxydul (NiO) gelöst, welches die Grundlage der Nickelsauerstoffsalze bildet; ausserdem ist noch ein Nickelhyperoxyd = $Ni^2O^3$ bekannt. Den Nickeloxydulsalzen entsprechen bezüglich des Verhaltens zu Reagentien die Nickelhaloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodnickel).

Verhalten der Nickelsalze gegen Reagentien.

Die Nickelsalze im Allgemeinen sind im wasserfreien Zustande gewöhnlich gelb, im gewässerten und im aufgelösten Zustande sind sie grün. Die mineralsaure Lösung, neutrale und saure, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, doch wird die neutral gehaltene essigsaure Lösung dadurch vollständig gefällt, ebenso die erstere wie die letztere durch Schwefelammonium. Der schwarze Niederschlag, Schwefelnickel = NiS, wird von offic. Salzsäure nicht gelöst, verhält sich somit dem entsprechenden Kobaltniederschlage ähnlich, verschieden aber vom Eisen-, Zink- und Manganniederschlage. In einem Ueberschusse von Schwefelammonium ist das Schwefelnickel (besonders bei Anwesenheit von freiem Ammoniak) nicht ganz unlöslich, daher auch die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit immer etwas dunkelgefärbt erscheint (Salmiak dagegen befördert die Abscheidung). — Gallustinctur und ebenso Blutlaugensalzlösung verhalten sich wie gegen Kobaltoxydulsalze. — Wird zu etwas von einer Nickelsalzlösung zunächst viel von einer wässerigen Blausäure und darauf allmälig Kaliflüssigkeit zugesetzt, so entsteht anfangs ein gelblichgrüner Niederschlag von Nickelcyanür, welcher bei weiterem Zusatze von Kali zu Kalium-Nickelcyanür gelöst wird, in dessen Lösung Salzsäure sowohl vor als nach dem Kochen, vor und nach dem Zusatze von Chlornatronflüssigkeit bald oder nach einiger Zeit abermals einen Niederschlag von Nickelcyanür (welchem bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kobalt auch Nickel-Kobaltcyanid = $3NiCy,Co^2Cy^3$ beigemengt ist) veranlasst, welches von überschüssiger kalter Salzsäure nicht gelöst wird (Unterschied von Kobalt vgl. S. 663). Wird eine alkalische Lösung von Kalium-Nickelcyanür, welche gleichzeitig Kalium-Kobaltcyanid enthält, in der Kälte mit Chlor übersättigt, so wird die erstere Verbindung zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt; alles Kobalt dagegen bleibt in Lösung, weil dessen genannte Verbindung unter den angegebenen Verhältnissen keine Zersetzung erleidet. Eine gleiche Verschiedenheit bietet sich dar, wenn eine ähnliche alkalische Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd versetzt und heiss digerirt wird: die Nickelcyanürverbindung wird zersetzt und alles Nickel als Nickeloxydulhydrat und Nickelcyanür (mit überschüssigem Quecksilberoxyd gemengt) gefällt; das Kobalt bleibt als Kalium-Kobaltcyanid in Lösung und kann durch salpetersaures Quecksilberoxydul als Quecksilber-Kobaltcyanid ausgefällt werden (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 70, S. 256 u. B. 87, S. 128). — Aus der Lösung des Kalium-Nickelcyanürs fällt Schwefelkaliumlösung kein Schwefelnickel nieder (Unterschied von Zink). — Wird durch eine, überschüssige Salzsäure enthaltende, verdünnte Nickelchlorürlösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet und die chlorhaltige Mischung sodann kalt mit kohlensaurem Baryt in Ueberschuss digerirt, so findet keine Fällung von Nickeloxyd statt (weiterer Unterschied von Kobalt vgl. S. 663), wohl aber bei Anwendung von Aetzbaryt. — Charakteristisch ist ausserdem noch für die Nickelsalze deren Verhalten gegen Ammoniak und Kali. Aetzammoniak nämlich in Ueberschuss zur Lösung eines Nickelsalzes zugesetzt, färbt diese blau mit einem Stich ins Violette; ein Niederschlag entsteht nicht, wird aber Kalilösung zugefügt, so entsteht ein apfelgrüner Niederschlag von Nickeloxydulhydrat, und die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt erscheint dieselbe mehr oder weniger rosenroth. — Durch das Löthrohr können die Nickelsalze daran erkannt werden, dass sie dem Boraxglase in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe ertheilen, welche beim Erkalten allmälig schwächer wird, endlich fast verschwindet. In der innern Flamme wird das Oxyd reducirt, so dass das Glas nun durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau erscheint.

Das Nickel ertheilt dem gelben Messing eine fast silberweisse Farbe, grössere Zähigkeit und Härte und die Eigenschaft, in Berührung mit schwach oxydirenden Agentien weniger leicht oxydirt und aufgelöst zu werden. Eine solche Legirung aus Messing (Kupfer und Zink) und Nickel ist das sogenannte Neusilber oder Argentan, welches gegenwärtig behufs der Verwendung zur Fabrikation von metallenen Geräthen der verschiedensten Art in sehr grossem Maassstabe dargestellt wird. Das im Handel in würfelförmigen Stücken vorkommende Nickel ist ein kupferhaltiges Nickel von bestimmtem Gehalt, für den Gebrauch in den Neusilberfabriken bestimmt, und wird theils aus Kobaltspeise, theils aus dem bei Klafva in Smaland in Schweden in einem mächtigen Lager von Magnetkies vorkommenden arsenfreien Schwefelnickel dargestellt. Manches käufliche Nickel enthält ausserdem auch Eisen, und zuweilen auch Kobalt und Arsen. Man stellt aus solchem käuflichen Nickelmetall reines hydratisches und kohlensaures Nickeloxydul folgendermaassen dar:

Neusilber.

Darstellung von reinem Nickeloxyd.

Die Nickelwürfel werden in einer Porcellanschaale mit gleichviel conc. Schwefelsäure, welche man vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt hat, übergossen und dazu auf 1 Th. Nickelmetall $3\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,18 specif. Gew. zugesetzt. Man stellt das Gefäss in das Sandbad, giesst, wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, die Flüssigkeit von dem Ungelösten ab, lässt eintrocknen, schüttet dann die trockene Masse in einen hessischen Tiegel und erhitzt zwischen Kohlenfeuer allmälig bis zum beginnenden Glühen, um die überschüssige Säure auszutreiben. Man lässt erkalten, pulvert den Rückstand, kocht mit Wasser aus und filtrirt. Man prüft eine kleine Probe von dem Filtrate mit Gallustinctur auf Eisen. Sollte, wider Erwarten, noch Etwas davon in der Flüssigkeit vorhanden sein, so fügt man zu derselben in einem Digerirkolben etwas frisch bereitetes braunes Bleihyperoxyd (durch Behandeln von Mennige mit offic. reiner Salpetersäure in Ueberschuss, darauf Verdünnen mit Wasser, Absetzenlassen u. s. w. gewonnen) und digerirt unter öfterem Umschütteln in gelinder Wärme, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr auf Eisen reagirt. Man filtrirt hierauf das Ganze, leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zum Vorherrschen des Geruches und filtrirt abermals von Schwefelkupfer und möglicherweise auch Schwefelarsen ab. Die durch Aufkochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit giebt nun mit Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit einen Niederschlag von hydratischem, mit kohlensaurem Natron von kohlensaurem Nickeloxydul, woraus durch schwaches Glühen Wasser und Kohlensäure ausgetrieben werden, so dass aschgraues Nickeloxydul zurückbleibt, was bei längerem Erhitzen in schwarzes Nickeloxyduloxyd übergeht. In Rothglühhitze giebt dieses wieder Sauerstoff ab und wird wieder zu Nickeloxydul.

## 47. Kupfer.

Cu = 31,75 oder 63,5.

Vorkommen des Kupfers.

§ 342. Das Kupfer (*Cuprum*, *Venus*) ist seit den ältesten Zeiten bekannt und zwar wahrscheinlich noch früher als das Eisen, was, da es nicht selten gediegen vorkommt, nicht auffallend erscheinen kann. Der Name ist von der Insel Cypern (*Κύπρος*), weil die Alten fast alles Kupfer daher bekamen, abgeleitet. Noch häufiger als gediegen findet es sich vererzt vor, und zwar 1) durch Sauerstoff als Kupferoxydul (Rothkupfererz), Kupferoxyd, theils für sich allein (Kupferschwärze), theils in Verbindung mit Säuren, z. B. mit Kohlensäure und Wasser im Malachit (natürliches Berggrün) und Kupferlasur (natürliches Bergblau), mit Phosphorsäure und Arsensäure in vielen grünen Mineralien (Olivenit, Condurrit, Euchroit, Erinit, Kupferglimmer, Linsenerz u. s. w.), mit Kieselsäure im Dioptas und Kieselkupfer, mit Schwefelsäure im Kupfervitriol und Brochantit, und 2) durch Schwefel als Kupfersulfür ($Cu^2S$), theils für sich allein im Kupfer-

glanz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden, besonders mit Schwefeleisen im Buntkupfererz und Kupferkies ($Cu^2S, Fe^2S^3$), welcher letztere überhaupt das häufigste Kupfererz ist, woraus auch das meiste metallische Kupfer ausgebracht wird.

Gewinnung.

Der Kupfergewinnungsprocess aus schwefelkupferhaltigen Erzen besteht im Wesentlichen in Folgendem: Die Erze werden zuerst wiederholt geröstet, dann mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen, wodurch das beim Rösten entstandene oxydirte Eisen mit der Kieselsäure verschlackt und ein kupferreicheres Schwefelkupfer (Rohstein, Kupferstein) erhalten wird. Dieses wird wieder geröstet, die oxydirte Masse nun mit Kohle und kieselhaltigen Zuschlägen geschmolzen und hierdurch ein mit wenig Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer (das Schwarzkupfer) gewonnen. Letzteres wird endlich einer Reinigung (das Garmachen genannt) durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse unterworfen und zuletzt das beim Nachlassen des Gebläses erstarrende Kupfer in Scheiben abgehoben (Garkupfer, Rosettenkupfer). Aber auch dieses Garkupfer ist nicht chemisch rein, sondern enthält stets noch geringe Einmengungen fremder Metalle (Blei, Silber, Nickel, Eisen, Arsen) und ausserdem noch Kohle, Schwefel und Kupferoxydul. Sehr reines Kupfer ist das russische gemünzte Kupfer, und wird zu Blech ausgewalzt in solchen Fällen, wo die Anwendung vollkommen arsenfreien Kupfers unerlässlich ist (vgl. u. Arsen), benutzt. Ganz chemisch-reines Kupfer erhält man nur durch Erhitzen von reinem basisch-kohlensauren Kupferoxyd im Kohlentiegel bis zum Schmelzen.

Auf nassem Wege kann metallisches Kupfer sehr rein und im Zustande höchst feiner Zertheilung gewonnen werden nach folgendem von R. Böttger angegebenen Verfahren: Man löst 3 Th. eisenfreien Kupfervitriol in 8 Th. Wasser in der Siedehitze auf, setzt dieser Lösung unter beständigem Umrühren 3 Th. Honig zu und unterhält das Kochen einige Zeit hindurch. Hierauf nimmt man das Gefäss (eine umstrickte Porcellanschaale) vom Feuer, setzt der Flüssigkeit noch kaltes Wasser zu und lässt das in der Flüssigkeit suspendirte, überaus zarte, höchst fein zertheilte Kupfer in dem Gefäss sich absetzen. Man giesst dann die klare Flüssigkeit ab, bringt den Absatz auf ein Filter, süsst ihn zunächst mit Wasser, darauf mit Weingeist aus und trocknet dann in gelinder Wärme. Die Ausbeute wird $^1/_{12}$ vom angewandten Kupfervitriol betragen. (Vgl. ausserdem: Böttger's polytechn. Notizbl. XXXIII, S. 5).

Eigenschaften

Das reine Kupfer besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe, starken Metallglanz, grosse Geschmeidigkeit, etwas grössere Härte als Silber, ein spec. Gew. = 8,9 und in hohem Grade die Fähigkeit, die Wärme und Elektrizität zu leiten; es schmilzt bei nahehin 1200° C., also schwerer als Silber, leichter als Gold, siedet in heftiger Weissglühhitze und verbrennt mit hellgrünem Lichte zu Oxyd. In trockner Luft erleidet das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, in feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich und es entsteht allmälig ein grüner Rost, welcher eine Verbindung von Kupferoxyd mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak ist. Aehnliche grüne salzige Ueberzüge erzeugen sich auf metallischem Kupfer besonders schnell, wenn es gleichzeitig mit der Luft und irgend einer salzigen, alkalischen, sauren, fetten und überhaupt säurungsfähigen Substanz in Berührung sich befindet. Man nennt sie im gewöhnlichen Leben im Allgemeinen, jedoch fälschlich, Grünspahn. Das Kupfer zersetzt weder kaltes, noch heisses, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber Salpetersäure unter theilweiser Reduction zu Stickstoffoxyd und erhitzte conc. Schwefelsäure unter theilweiser Reduction zu schwefeliger Säure, in beiden Fällen unter Bildung eines Kupferoxydsalzes. Es geht überhaupt mit Sauerstoff theils unmittelbar, theils mittelbar, drei bestimmte Verbindungen ein, nämlich Kupferoxydul, $Cu^2O$, Kupferoxyd, $CuO$, und

Kupferhyperoxyd, $CuO^2$. — Trocknes Chlorwasserstoffgas über bis zu mässiger Glühhitze erhitztes Kupfer, in Draht- oder Blechform, geleitet, verwandelt es in Kupferchlorür das in den abwärts gebogenen Theil des Rohres herabfliesst und zu einer farblosen durchsichtigen Masse (ehemals *Resina Cupri* genannt) erstarrt. Das Kupferchlorür wird von conc. Salzsäure zu einer farblosen oder braunen (bei Anwesenheit von Chlorid) Flüssigkeit gelöst, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser weisses pulverförmiges Kupferchlorür niederfällt. Conc. wässerige Salzsäure wirkt bei Ausschluss der Luft auch auf sehr fein zertheiltes Kupfer nur sehr langsam ein; es wird dabei Wasserstoffgas entwickelt, und Kupferchlorür erzeugt.

Kupfersalze. § 343. Das Kupferoxydul und das Kupferoxyd sind Basen; die Kupferoxydulsalze, *Sales cuprosi*, haben aber wenig Beständigkeit und gehen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Metall in Oxydsalze über. Die wässerige Lösung der Kupferoxydulsalze und ebenso die Lösung des dem Kupferoxydul entsprechenden Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure haben ausserdem die Eigenschaft, Kohlenoxydgas in grosser Menge zu absorbiren und beim Erwärmen wieder abzugeben. — Das Kupferoxyd bildet die Grundlage der gewöhnlichen Kupfersauerstoffsalze, *Sales cuprici*, welche im krystallwasserleeren Zustande meistens weiss, im gewässerten blau oder grün gefärbt erscheinen. Sie sind in Wasser theils löslich (schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures), theils nicht (z. B. kohlensaures, phosphorsaures, arsenig- und arsensaures), wirken giftig (Eiweiss, Milch, besonders aber hydratisches Schwefeleisen sind Mittel dagegen). Die Lösung der in Wasser löslichen Kupfersalze ist blau oder auch grün gefärbt, schmeckt sehr unangenehm metallisch, röthet Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Salze werden durch freie Säuren, durch säurefreies und kohlensaures Ammoniumoxyd gelöst, die letzteren Lösungen sind dunkelblau gefärbt. — Kobalt, Nickel, Eisen, Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Wismuth, ebenso Phosphor schlagen aus der durch Wasser oder Säure bewirkten Kupferoxydsalzlösung metallisches Kupfer nieder. Besonders charakteristisch ist aber die Fällung mittelst eines blanken Eisenstabes, worauf das Kupfer aus kupferhaltigen sauren (salpetersäurefreien) Flüssigkeiten in Gestalt eines metallischglänzenden kupferrothen Ueberzugs sich niederschlägt. Aehnliches findet mit blankem Platin statt, wenn dieses in Berührung mit einem Eisendraht mit der sauren kupferhaltigen Flüssigkeit zusammen gebracht wird (vgl. S. 144). Blankes Zink überzieht sich auch in ammoniakalischen Kupferlösungen mit einer kupferrothen Haut. — Gallustinctur ändert die Kupfersalzlösung nicht; gelbes Blutlaugensalz bringt darin auch bei sehr grosser Verdünnung eine röthliche Färbung oder einen dunkelpurpurnen Niederschlag (2CuCy, FeCy) hervor. — Schwefelwasserstoff verursacht sowohl in der sauren (Unterschied besonders vom Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel), als auch in der alkalischen Kupferoxyd- und Kupferchloridlösung (Unterschied besonders vom Arsen, Antimon, Zinn) einen braunschwarzen Niederschlag und in sehr verdünnten Lösungen eine bräunliche Färbung. Der Niederschlag, Schwefelkupfer, ist in Schwefelkalium unlöslich, in Schwefelammonium in geringer Menge löslich, leicht löslich aber in Cyankalium oder in Aetzkaliflüssigkeit bei nachherigem Zusatze von Blausäure, wodurch Cyankalium und demnächst Schwefelkalium und Cyan-Kupfer-Kalium (nämlich $CuS + 2KCy = KS + KCy,CuCy$) entstehen (Unterschied von Cadmium, Blei, Wismuth, Quecksilber); ferner ist Schwefelkupfer leicht zersetzbar und dann löslich durch erwärmte, mässig verdünnte Salpetersäure (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilber). Von Schwefelsäure, welche mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt ist, wird das Schwefelkupfer nicht zersetzt, daher auch nicht gelöst (weiterer Unterschied von Schwefelcadmium). — Wird zu einer blauen ammoniakalischen Kupferlösung Blausäure bis zum Verschwinden aller blauen Farbe zugefügt, so ist in der Flüssigkeit nun Ammonium-Kupfercyanür enthalten, worauf Schwefelwasserstoff und Schwefelkalium nicht mehr reagiren (weiterer Unterschied von Cadmium und Zink). — Aetzkalilösung bringt in Kupferoxyd- und Kupferchloridlösung einen blassblauen Niederschlag (Kupferoxydhydrat, Bremerblau) hervor, welcher beim Erwärmen des Gemisches schwarz wird, sich in ein wasserärmeres Hydrat umwandelnd. Hat man zu der Kupferlösung vor dem Zusatze des Alkalis

Verhalten gegen Reagentien

etwas Zucker, besonders Krümelzucker und Milchzucker, oder auch arsenige Säure in entsprechender Menge zugefügt, so entsteht beim Zusatze des Alkalis kein Niederschlag, sondern die Mischung nimmt eine schöne blaue Farbe an, aber allmälig, schneller beim Erwärmen, fällt rothes Kupferoxydul nieder. Auch Weinsäure verhindert die Fällung, aber selbst in der Wärme wird in letzterem Falle kein Kupferoxydul abgeschieden (vgl. S. 200). — Kohlensaures fixes Alkali veranlasst einen mehr oder weniger in grün nüancirenden Niederschlag (basische kohlensaure Kupferoxydhydrate, wesentliche Bestandtheile des künstlichen Bergblaues und Berggrüns), dessen Farbe beim Erhitzen der Mischung ebenfalls in schwarz (überbasisches kohlensaures Kupferoxydhydrat) übergeht. — Ammoniak, zur Lösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorid allmälig zugefügt, veranlasst zunächst einen grünen Niederschlag von basischem Salze (Braunschweiger Grün), welches bei weiterem Zusatze von Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Die Lösung erleidet durch Aetzkali augenblicklich keine Fällung (Unterschied von der blauen ammoniakalischen Nickeloxydullösung), beim Erhitzen wird aber schwarzes Kupferoxyd abgeschieden. Wird die ammoniakalische Kupferlösung mit einer Auflösung von schwefeligsaurem Natron vermischt und erwärmt, so wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt und die Flüssigkeit in Folge dieses farblos. Versetzt man jetzt die Mischung mit etwas Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss und erhitzt von Neuem, um alle schwefelige Säure auszutreiben, so erhält die Flüssigkeit nun eine Auflösung von Kupferchlorür-Chlornatrium ($Cu^2Cl,NaCl$), in welcher der Kupfergehalt mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali quantitativ bestimmt werden kann (A. Terreil). Dieselbe Kupferchlorürlösung wird durch Rhodankalium und Iodkalium weiss gefällt. Der erstere Niederschlag ist Kupferrhodanür, $Cu^2Rh$, der letztere Kupferiodür, $Cu^2I$, und beide Niederschläge können zur quantitativen Bestimmung des Kupfers benutzt werden. — Wird zu einer mit Salzsäure angesäuerten erwärmten Kupferoxydlösung allmälig von einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron zugefügt und mit dem Erhitzen fortgefahren, so fällt alles Kupfer als Schwefelkupfer nieder und die überstehende Flüssigkeit ist nun schwefelsäurehaltig. — Wird zur Auflösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorid eine Auflösung von Iodkalium zugefügt, so findet zwischen beiden eine Wechselzersetzung statt; es entsteht ein Kaliumsalz, welches gelöst bleibt, und gleichzeitig fallen Kupferiodür und freies Iod nieder, dessen Menge derjenigen gleich ist, welche in dem Kupferiodür enthalten ist, folglich 2 Aeq. Kupfer entspricht. Giebt man nachträglich unterschwefeligsaures Natron hinzu, so verschwindet das Iod und das Kupferiodür ($Cu^2I$) bleibt mit seiner reinen weissen Farbe zurück. Es gründet siech hierauf ebenfalls eine volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

---

Das metallische Kupfer wird vielfach zur Fabrikation von Münzen und allerlei Geräthschaften benutzt; in Verbindung mit Zink liefert es das Messing, mit Zink und Nickel das Neusilber, mit Zinn die Bronze. Das Oxyd wird in der Feuermalerei angewandt, bildet, wie schon erwähnt, die Grundlage der gewöhnlichen Kupfersalze, wovon mehrere in der Technik vielfach benutzt werden, so das schwefelsaure Kupferoxyd oder blauer Vitriol, das essigsaure Kupferoxyd oder der eigentliche Grünspahn; endlich ist es auch der wesentliche Bestandtheil der meisten grünen Mineralfarben. Es kann in allen diesen Verbindungen leicht an dem Verhalten der mittelst Wasser oder Salzsäure gewonnenen verdünnten Lösung gegen einen blanken Eisenstab, Schwefelwasserstoff, Aetzammoniak und gelbes Blutlaugensalz erkannt werden (vgl. S. 668). Technische Verwendung des Kupfers.

Auch vor dem Löthrohre lässt sich das Kupferoxyd und dessen Verbindungen auf mehrfache Weise erkennen. Zu einer Phosphorsalzperle zugesetzt und damit umgeschmolzen, färben sie dieselbe im Oxydationsfeuer schön grün. Wird die grüne Perle mit etwas Kochsalz umgeschmolzen, so erscheint die äussere Flamme schön azurblau gefärbt. Mit Borax auf Platindraht geschmolzen, geben sie in der äussern Flamme eine grüne Perle, welche beim Erkalten blau wird. In der innern Flamme wird die Boraxperle braunroth und undurchsichtig. Bei einem sehr geringen Kupfergehalt wird die Erzeugung der braunrothen Farbe, in Folge der Reduction des Oxyds zu Oxydul, durch einen kleinen Zusatz von Zinn sehr beför- Erkennung vor dem Löthrohre.

dert, man darf aber in diesem Falle nicht zu lange blasen. Mit Soda gemengt und auf der Kohle der innern Flamme ausgesetzt, wird das Kupferoxyd reducirt, und es ist möglich, selbst die kleinsten Spuren eines Kupfersalzes auf diese Weise zu entdecken durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe, wenn die Stelle der Kohle, wo die Schmelzung vorgenommen, abgeschabt, darauf in einem kleinen Mörser zu feinem Pulver zerrieben und die Kohle mit Wasser abgeschlämmt wird. — Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht gewöhnlich in der Form von Kupferoxyd, CuO, wovon jedwede Menge durch 1,252 dividirt oder durch 0,7985 multiplicirt die entsprechende Menge metallischen Kupfers giebt. Die Gewichtsbestimmung kann aber noch unter anderen Formen geschehen, so als Einfach-Schwefelkupfer (CuS = 47,7 oder 95,4) durch Fällung der salzsauren oder schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas in der Siedehitze (Fr. Mohr), als Halb-Schwefelkupfer ($Cu^2S$ = 79,40 oder 158,8) nach dem Verfahren von Ulrici (Journ. f. prakt. Ch. B. 107, S. 110), als Kupferrhodanür ($Cu^2Rh$ = 121,4) nach dem Varfahren von Rivot (a. a. O. B. 62, S. 252), endlich durch Ausfällung mittelst Iodkaliums und darauf folgende maassanalytische Bestimmung des hierbei frei gewordenen Iods nach dem Verfahren von de Haen (Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 91, S. 237).

Pharmaceutisch wichtige Kupferverbindungen sind folgende:

## 1. Kupferoxyd.

CuO = 39,75 oder 79,5.

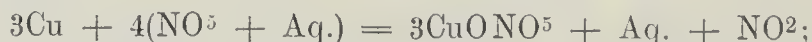
(*Cuprum oxydatum. Oxydum cupricum.*)

Kupferoxyd

§ 344. Das Kupferoxyd ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel für die organische Elementaranalyse und auch in neuester Zeit als Arzneimittel in Anwendung gekommen. Zu ersterem Zwecke wird es am zweckmässigsten auf trockenem Wege, zu letzterem auf nassem Wege bereitet.

auf trockenem Wege,

a. Man übergiesst in einen Digerirkolben 1 Theil Abschnitzel von reinem Kupfer mit 8 Th. officineller reiner Salpetersäure, welche vorher mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt worden, und stellt den Kolben unter freiem Himmel oder unter einem gut ziehenden Schornsteine auf warmen Sand. Die Oxydation und Auflösung geht sehr rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches sich an der Luft orange färbt, vor sich, nämlich (unter Beibehaltung der einfachen Atomwerthe):



$$3Cu + 4(NO^5 + Aq.) = 3CuO\,NO^5 + Aq. + NO^2;$$

wenn zuletzt die Einwirkung nachlässt, erwärmt man etwas stärker, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Man giesst das Filtrat in eine umstrickte Porcellanschaale, lässt über freiem Feuer verdunsten, wobei man zuletzt stetig umrührt und die Erwärmung so lange fortsetzt, bis die Masse trocken geworden und das anfänglich normale Salz sich unter Entweichen von Salpetersäure in basisches Salz verwandelt hat. Man schüttet dieses in einen hessischen Tiegel und erhitzt darin zwischen glühenden Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen, welches man zuletzt so lange unterhält, als noch saure Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten findet sich in dem Tiegel das Kupferoxyd in Gestalt eines feinen schweren schwarzen Pulvers. — Man erhält Kupferoxyd von ziemlich gleicher Beschaffenheit, aber auf weniger lästigem Wege, wenn man nach der Angabe von A. Vogel und C. Reischauer folgendermaassen verfährt: man theilt die filtrirte normale salpetersaure Kupferoxydlösung in zwei gleiche Theile, setzt zu dem einen Theile so lange Aetzammoniakflüssigkeit zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, giesst dann in eine umstrickte Porcellanschaale, fügt die zweite Hälfte zu, erhitzt nun unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel bis zum Sieden und unterhält das Sieden eine Zeit lang. Man lässt das abgeschiedene schwarze Pulver absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab,

süsst einige Male mit destillirtem Wasser aus, trocknet und glüht. — Die abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch etwas gelöstes Kupferoxyd bläulich gefärbt erscheint, kann nach vorgängiger Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas auf salpetersaures Ammon benutzt werden.

b. Man erhitzt in einer umstrickten Porcellanschaale oder einem blanken kupfernen Kessel über freiem Feuer 50 Th. reines Wasser bis zum Sieden, fügt 3 Th. geschmolzenes Aetznatron oder die entsprechende Menge Aetznatronflüssigkeit hinzu und darauf unter stetem Umrühren und ohne das Sieden zu unterbrechen eine Auflösung von 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd in der 4fachen Wassermenge in einem dünnen Strahle. Nachdem alle Kupferlösung eingetragen, prüft man ob die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und fügt, wenn dies nicht der Fall sein sollte, nachträglich noch so viel von der alkalischen Lauge zu, als erforderlich ist, um solche Reaction zu veranlassen. Man lässt den schwarzen Niederschlag sich absetzen, giesst die überstehende, schwefelsaures Natron enthaltende Flüssigkeit klar ab, giesst die Schaale oder den Kessel von Neuem mit reinem Wasser voll, lässt wieder absetzen, giesst ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, worin man ihn vollends aussüsst und endlich trocknet, doch kann alles Wasser nur durch bis fast zum Glühen gesteigertes Erhitzen ausgetrieben werden. Es ist auch nach dem Glühen weit lockerer, voluminöser, daher auch hygroskopischer als das auf trockenem Wege gewonnene und aus diesem Grunde zur Anwendung bei der organischen Elementaranalyse weniger, zur arzneilichen Anwendung dagegen besser geeignet.

auf nassem Wege.

Das wasserleere Kupferoxyd enthält in 100 Th. 79,87 Kupfer und 20,13 Sauerstoff, schmilzt in sehr hoher Temperatur und wird dabei theilweise zu Oxydul reducirt. Durch Wasserstoffgas wird es weit unter der Rothglühhitze zu Metall reducirt; sobald beim Hinüberleiten von Wasserstoffgas über erhitztes Kupferoxyd (vgl. S. 52) die Reduction eingeleitet ist, bedarf es zur Vollendung keiner weiteren Erwärmung von aussen. Wird Kupferoxyd mit organischen Substanzen gemengt geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff desselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure (vgl. S. 179). Diese Eigenschaft, verbunden mit der Unschmelzbarkeit des Kupferoxyds und auch des Kupfers bei der für solche Verbrennung erforderlichen Temperatur, ist es eben, welche das Kupferoxyd zur Verbrennung organischer Substanzen in verschlossenen Gefässen, behufs der Elementaranalyse derselben, so besonders schätzenswerth macht.

Kupferoxyd für die organische Elementaranalyse sehr wichtig.

Man erkennt das Kupferoxyd als solches am äusseren Ansehen, dem Verhalten auf trockenem Wege beim Erhitzen einer sehr kleinen Probe mit Borax auf Platindraht vor dem Löthrohre (es färbt die Boraxperle in der äusseren Flamme grün; in der inneren Flamme wird die Perle farblos, nimmt aber im Augenblicke des Gestehens eine zinnoberrothe Farbe an und wird undurchsichtig) und auf nassem Wege an dem Verhalten gegen Reagentien (besonders Ammoniakflüssigkeit und aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz) nach vorgängiger Auflösung in Salpetersäure und demnächst Verdünnung mit Wasser. — Die Reinheit bedingt, dass beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe keine farbige oder sauer reagirende Dämpfe entwickelt werden, und ebenso dass es durch erwärmte Chlowasserstoffsäure vollständig gelöst und die Lösung nach geschehener Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt werde, so dass die vom Schwefelkupfer rasch abfiltrirte Flüssigkeit durch kohlensaures Natron keinerlei Fällung erleidet und auch beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlässt. — Das auf nassem Wege gewonnene Präparat ist auch in der Wärme in einer Lösung von Chlorammonium leicht und vollständig löslich. Vorhandenes Eisenoxyd bleibt ungelöst zurück.

Erkennung und Prüfung.

*Liquor antimiasmaticus.*

Werden 25 Grane schwarzes Kupferoxyd in der 10fachen Menge officineller Chlorwasserstoffsäure gelöst, zu der Lösung 1 Unze Salmiak und soviel Wasser hinzugefügt, dass das Ganze 5 Unzen betrage, so erhält man den sogenannten *Liquor Cupri ammoniato-muriatici s. antimiasmaticus Koechlinii s. Besseri*, wovon die Drachme ½ Gr. metallisches Kupfer enthält. Dieser Liquor giebt, mit 80 Th. Wasser verdünnt, die *Aqua antimiasmatica simplex* (*Cuprum chloratum ammoniacale solutum dilutum Ph. Austr.*) und mit einem Zusatze von 3½ Granen Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) *Aqua antimiasmatica composita* (*Cuprum chloratum ammoniacale c. Hydrargyro solutum dilutum Ph. Austr.*).

## 2. Schwefelsaures Kupferoxyd.



$CuOSO^3 5HO$ oder $CuOSO^3 HO + 4HO = 124{,}7$ oder $SO^4 Cu + 5H^2O = 249{,}4$.

(*Cuprum sulfuricum s. oxydatum sulfuricum, Sulfas cupricus.*)

Schwefelsaures Kupferoxyd.

§ 345. Man verdünnt in einer Porcellanschaale 16 Th. englische Schwefelsäure mit der 5fachen Menge Wasser, fügt dazu 24 Th. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,18) und darauf 10 Th. Kupferspähne oder Kupferabschnitzel, setzt die Schaale auf warmen Sand und lässt darauf allmälig bis zur Trockne verdunsten. Man nimmt die trockene Salzmasse mit heissem Wasser auf, filtrirt, süsst das übrig gebliebene Kupfer mit etwas heissem Wasser und mit diesem das Filter aus. Die klare Flüssigkeit wird abermals bis zur Salzhaut verdunsten und durch langsames Abkühlen krystallisiren gelassen.

Bei diesem Processe wird das Metall auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, welche letztere dadurch zu Stickoxyd reducirt wird, und das entstandene Oxyd wird von der Schwefelsäure aufgenommen, nämlich (unter Beibehaltung der einfachen Atomwerthe):



$3Cu + (NO^5 + Aq.) + 3HOSO^3$ in Wasser $= NO^2 + CuOSO^3$ in Wasser.

Es ist dieses Verfahren zweckmässiger als das Erhitzen von Kupferspähnen mit mässig concentrirter Schwefelsäure, wobei die Hälfte der Schwefelsäure zu schwefeliger Säure reducirt wird, eine sehr starke und anhaltende Erhitzung nothwendig ist und, wenn die Operation behufs der Abführung des Schwefeligsäuregases in einer Retorte vorgenommen wird, letztere mehrentheils zu Grunde geht. — Durch das Austrocknen der rohen Mischung wird alle etwa überschüssige Salpetersäure entfernt und der Eisengehalt des Kupfers als unlösliches Eisenoxyd abgeschieden.

---

Der gemeine Kupfervitriol ist nicht immer rein.

Das im Handel unter dem Namen cyprischer oder blauer Vitriol (*Vitriolum de Cypro s. coeruleum*), blauer Gallitzenstein vorkommende schwefelsaure Kupferoxyd ist nicht selten sehr rein und kann in solchem Falle unbedenklich zu arzneilichen Zwecken benutzt werden. Zuweilen ist aber dasselbe mit Eisen und Zink verunreinigt und erfordert daher jedenfalls eine vorgängige Prüfung, welche darin besteht, dass man 5 Grm. davon in der vierfachen Menge Chlorwasser löst, die Lösung aufkocht, um das überschüssige Chlor auszutreiben, sodann in zwei Theile theilt, die eine Hälfte mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, die andere Hälfte heiss mit einem Ueberschuss von Kalilauge niederschlägt. Die ammoniakalische Flüssigkeit darf beim Filtriren keinen rostfarbenen Niederschlag (Eisenoxydhydrat) auf dem Filter zurücklassen. Die kalihaltige Flüssigkeit muss nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser ein Filtrat liefern, worin Schwefelammonium keine weisse Trübung (Schwefelzink) veranlasst. — Bestehen die Verunreinigungen des käuflichen schwefelsauren Kupferoxyds ausschliesslich in geringen Spuren von Eisen, so unterliegt die Reinigung keiner Schwierigkeit. Man lässt eine beliebige Menge davon an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, befeuchtet dieses dann mit etwas reiner officineller Salpetersäure und erhitzt es hierauf in einem irdenen Tiegel oder unglasirtem Topfe über freiem Feuer eine kurze Weile

bis nahe zum Glühen. Man lässt erkalten, nimmt mit der vierfachen Menge heissen Wassers auf, filtrirt, wobei das Eisen als Eisenoxyd in dem Filter zurückbleibt, und verdampft zur Krystallisation. Schwefelsaures Zinkoxyd kann jedoch auf diese Weise nicht entfernt werden, weil es durch Hitze ebenso schwierig zersetzbar ist, als schwefelsaures Kupferoxyd, und bei vorhandenem grossen Uebermaasse des letzteren dessen Zusammensetzungsweise und Krystallform annimmt, gleichwie es umgekehrt mit dem schwefelsauren Kupferoxyd geschieht.

Eigenschaften des reinen schwefelsauren Kupferoxyds.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue rhomboidale Krystalle (1gliederig), welche in 100 Th. 31,85 Kupferoxyd, 32,07 Schwefelsäure und 36,08 Wasser enthalten, wovon $^4/_5$ Krystallwasser, welches schon unterhalb $100^0$ entweicht, und $^1/_5$ salinisches Wasser ist, das erst bei $+ 200^0$ ausgetrieben wird*) oder auch durch gewisse Schwefelsäuresalze, z. B. schwefelsaures Kali, substituirt werden kann. Durch starke und anhaltende Glühhitze wird auch das wasserleere Salz zerlegt in Schwefelsäure, welche dabei in Sauerstoffgas und Schwefeligsäuregas zerfällt, und Kupferoxyd, welches allein zurückbleibt. Die blauen Krystalle sind in 3 Th. Wasser von $15^0$ C. löslich, das spec. Gewicht dieser Lösung ist = 1,185; bei einem spec. Gewicht = 1,144 enthält die Lösung 20 % Salz. Von siedendem Wasser bedarf es nur die Hälfte seines Gewichtes zur Lösung. In reinem Weingeist ist es ganz unlöslich; Weingeist von 0,905 spec. Gew. löst höchstens $^1/_{4000}$ auf. Die wässerige Lösung ist lasurblau gefärbt, schmeckt widerlich herb, röthet Lackmuspapier, fällt Eiweiss. Werden gleiche Aequivalente Kupfervitriol und schwefelsaures Kali in Wasser gelöst und diese Lösung durch Verdunsten in mässiger Wärme krystallisiren gelassen, so haben die Krystalle die Zusammensetzung: $CuO SO^3, KO SO^3 4 HO$. Wird aber die gemischte Lösung gekocht, so wird sie durch Bildung und Abscheidung eines basischen Salzes, $= 4 CuO, SO^3 4 HO$, trübe und die Flüssigkeit reagirt nun stark sauer. Beim Erkalten wird alles wieder klar. Dieselbe basische Verbindung entsteht auch, wenn eine Auflösung von Kupfervitriol heiss durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt wird, in Folge nachträglicher Einwirkung des entstandenen schwefelsauren Kalis auf das zunächst gefällte kohlensaure Salz. Der in kalter verdünnter Lösung von Kupfervitriol durch kohlensaures Natron erzeugte Niederschlag ist $2 CuO, HO CO^2$ und entspricht somit dem natürlich vorkommenden Malachit. — Salzsäure löst den Kupfervitriol unter bedeutender Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, woraus bei starker Abkühlung Kupferchlorid auskrystallisirt, während alle Schwefelsäure in der Mutterlauge zurückbleibt.

*) Das volkommen entwässerte schwefelsaure Kupferoxyd erscheint als rein weisses Pulver, welches sehr begierig Wasser aus der Luft und andern Medien aufnimmt, dabei sich blau färbend, daher auch dessen Verwendung zu solchem Zwecke in gewissen Fällen (vgl. S. 263).

Dessen Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das schwefelsaure Kupferorxyd als solches leicht am äusseren Ansehen, und rücksichtlich der Reinheit an der vollständigen Auflöslichkeit in Salmiakgeist, und ganz besonders daran, dass die durch wenig reine Salzsäure angesäuerte und erwärmte wässerige Lösung nach vollständiger Ausfällung des Kupfers durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas und Abfiltriren von ausgeschiedenem Schwefelkupfer ein Filtrat liefert, wovon ein Antheil beim Erhitzen mit einem Uebermaass von kohlensaurem Natron keine weitere Fällung erleidet (Abwesenheit von Magnesia, Kalk, Eisen- und Zinkoxyd), ein anderer Antheil beim Abdunsten, Eintrocknen und weiterem Erhitzen auf Platin keinen Rückstand hinterlässt (Abwesenheit von Kali und Natron).

*Cuprum ammoniacale.* § 346. Aetzammoniakflüssigkeit, in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getröpfelt, veranlasst unter Bildung von schwefelsaurem Ammon zunächst die Fällung eines grünen basischen Salzes = $4CuO,SO^3 3HO$ (nämlich: $4CuO SO^3 + Aq. + 3NH^4 OHO = 3NH^4 OSO^3 + 4CuO,SO^3 3HO$), welches bei weiterem Zusatze von Ammoniak unter abermaliger Erzeugung von schwefelsaurem Ammon zunächst in $4CuOHO$ und dann in $4CuONH^3$ übergeht, welches mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen schwefelsauren Ammon zu $4(NH^4OSO^3,CuONH^3)$ sich vereinigt. Hat man das feinzerriebene schwefelsaure Kupferoxyd unmittelbar in Salmiakgeist (auf 1 Th. Kupfersalz 3 Th. officinellen Salmiakgeist) gelöst, und vermischt die Lösung mit ihrem doppelten Gewichte höchst rectificirten Weingeistes, so wird dadurch die entstandene, in dem Weingeist von 60 % unlösliche Verbindung vollständig in Gestalt eines blauen krystallinischen Pulvers niedergeschlagen. Man giesst das Ganze in einen passenden Trichter, dessen untere Oeffnung lose mit etwas Baumwolle verschlossen ist, lässt abfliessen, bringt dann das krystallinische Pulver zwischen vielfach zusammengelegtes Fliesspapier und presst zwischen zwei Dachziegeln durch Auflegen eines Gewichts. Man vertauscht nach einiger Zeit das feuchte Papier mit trockenem, lässt das erstere trocken werden, wechselt von Neuem u. s. f., bis das krystallinische Pulver hinreichend trocken erscheint, um in das Aufbewahrungsgefäss gebracht zu werden.

(Bei den vorstehenden und ebenso bei den nachfolgenden Erörterungen sind die ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente beibehalten.)

Wenn man Winterszeit das feinzerriebene schwefelsaure Kupferoxyd in etwas erwärmten dreifachen Salmiakgeist (spec. Gew. = 0,8976 bei + 14° C.) löst und die warme Lösung an einem kalten Orte erkalten lässt, so schiesst die Verbindung in grösseren Krystallen (geschobene 4seitige Säulen) an, welche zwischen Fliesspapier sehr leicht sich trocknen lassen und auch der Zersetzung durch Entweichen von Ammoniak weniger als das feine Krystallmehl unterworfen sind. Die Mutterlauge kann dann durch Weingeist in der obigen Weise ausgefällt werden. Die grösseren Krystalle und das Krystallmehl haben dieselbe Zusammensetzung, enthalten in 100 Th. 32½ Th. Kupferoxyd und müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls sie Ammoniak verlieren, grün werden und sich dann nicht mehr vollständig im Wasser lösen, was aber sogleich durch Zusatz von etwas Salmiakgeist verbessert werden kann. Auch beim Verdünnen der Lösung mit vielem Wasser tritt eine Trübung ein, durch Ausscheidung von viertelschwefelsaurem Kupferoxyd ($4CuO,SO^3 3HO$).

Dessen verschiedene Benennungen. Das vorstehende Präparat wird zuweilen als Arzneimittel angewandt; es führte als solches ehemals den hinreichend bezeichnenden Namen *Cuprum ammoniacale* und ist auch unter diesem Namen in den pharmakodynamischen Schriften allgemein bekannt. Ph. Germ. und Austr. nennen das Präparat *Cuprum sulfuricum ammoniatum*, was der rationellen Formel $CuOSO^3 2NH^3 + HO$ oder $CuOSO^3 HO 2NH^3$ entsprechen würde. Der ration. Formel $AmOSO^3,CuONH^3$ entsprechend würde es *Cuprum oxydatum ammoniacale c. Ammono sulfurico conjunctum* zu nennen sein, welche Benennung jedoch für die Praxis unbrauchbar ist. Noch eine andere ebenso berechtigte rationelle Formel ist $N^{H^3}_{Cu}OSO^3,NH^4O$, deren Molecülwerthigkeit, wie bei allen vorhergehenden, = 122,7 und wird durch das Verhalten des Präparats an der Luft innerhalb einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unterstützt, indem hierbei in der That der Gewichtsverlust für 122,7 des Präparats 26 (17 Ammoniak und 9 Wasser) beträgt (Kane). — Die moderne empirische Formel, unter Annahme der Doppelwerthigkeit der betreffenden Elemente, ist $SO^4Cu(NH^3)^4H^2O = 245,4$.

Das oben erwähnte basische Salz: $4CuO,SO^3 3HO$ wird von dichter krystallinisch-körniger Beschaffenheit erhalten, wenn man, nach R. Böttger's Angabe, zu einer siedendheissen und in ununterbrochenem Sieden erhaltenen Lösung von Kupfervitriol allmälig Salmiakgeist zufügt, bis die grüne Farbe des Niederschlages anfängt, in das Schwachbläuliche zu nüanciren. Man lässt absetzen, giesst ab und süsst durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser und Abgiessen gut aus. Wird der noch feuchte wohl ausgesüsste Niederschlag mit einer nicht allzuverdünnten Lösung von Aetznatron oder Aetzkali bei mittlerer Temperatur digerirt, so geht es in blaues Kupferoxydhydrat von grosser Beständigkeit über, dessen Auflösung in Salmiakgeist das Schweitzer'sche Lösungsmittel für Cellulose darstellt (vgl. S. 213).

### 3. Essigsaures Kupferoxyd.

§. 347. Das essigsaure Kupferoxyd wird in eigenen Fabriken bereitet und kommt als neutrales und basisches Salz in den Handel. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd, *Cuprum aceticum*, *Acetas cupricus* $= CuO\,\bar{A}c\,HO = 99{,}7$ oder $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O = 199{,}4$, auch edler, krystallisirter, destillirter Grünspahn, *Aerugo crystallisata*, *Flores Viridis Aeris* genannt, bildet gewöhnlich dunkelgrüne, undurchsichtige, rhombische Säulen (2- und 1gliederig), welche an der Luft theilweise verwittern und spahngrün werden, löst sich in 14 Th. kaltem und 5 Th. heissem Wasser vollständig auf. Es ist auch in Weingeist etwas löslich, nicht in Aether. Es enthält in 100 Th. 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure und 9 Wasser, den obigen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechend. Wird aber eine bei $+ 60^0$ bereitete Lösung dieses Salzes in destillirtem Essig stark abgekühlt, so krystallisiren gerade rhombische Säulen von der Farbe des Kupfervitriols aus, welche 5 Aeq. (33,11 %) Wasser enthalten, und bei $30—35^0$ undurchsichtig grün und feucht werden, indem sie sich in das gewöhnliche Salz umwandeln. Mit essigsaurem Kalk verbindet sich das neutrale essigsaure Kupferoxyd zu einem Doppelsalze ($CaO\,CuO\,2\bar{A}c + 8\,HO$), welches ebenfalls die Farbe des Kupfervitriols zeigt. Ein anderes Doppelsalz, welches zuweilen im gemeinen Grünspahne sich vorfindet, hat die Zusammensetzung $CaO\,2\,CuO\,2\bar{A}c\,4\,HO$. Wird eine verdünnte Lösung des neutralen essigsauren Kupferoxyds längere Zeit der Siedehitze ausgesetzt, so scheidet sich unter Freiwerden von Essigsäure ein dreibasisches Salz aus. Ist gleichzeitig Zucker in der Lösung vorhanden, so wird Kupferoxydul als rothes krystallinisches Pulver abgeschieden, und in der Lösung bleibt ein eigenthümliches Kupfersalz zurück. — Bis $140^0$ C. erhitzt, verliert das essigsaure Kupferoxyd alles Wasser; zwischen 240 und $260^0$ entweicht acetonhaltiges Essigsäurehydrat (*Spiritus Aeruginis*); bei $270^0$ erscheinen weissliche Dämpfe, welche sich in Gestalt weisser wolliger Flocken condensiren und essigsaures Kupferoxydul ($Cu^2O\bar{A}c$) sind; gleichzeitig entweichen Kohlensäuregas und brennbare Gase. Der Rückstand besteht mehrentheils aus metallischem Kupfer. Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

Das basische essigsaure Kupferoxyd, gewöhnlich Grünspahn, *Aerugo*, *Viride Aeris*, genannt, kommt vor in lockeren, harten, schwerzerbrechlichen, mehr oder weniger krystallinischen, glänzenden Salzmassen von rein grüner oder bläulich-grüner Farbe, die aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in abweichenden Verhältnissen bestehen. Der bläuliche Grünspahn enthält im Durchschnitt 43 % Kupferoxyd und 28 % Essigsäure, und verhält sich als eine dreifache Verbindung aus neutralem essigsauren Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und Wasser ($CuO\,\bar{A}c, CuO\,HO, 5\,HO$); der grüne Grünspahn ist reicher an Essigsäure und ärmer an Wasser und verhält sich als ein Gemenge von zweidrittel-essigsaurem Kupferoxyd ($3\,CuO, 2\,\bar{A}c\,6\,HO$) mit wenig drittelessigsaurem Salze ($3\,CuO, \bar{A}c\,3\,HO$). Ausserdem sind in dem einen und dem andern Produkte noch mancherlei mechanische Einmengungen enthalten. Der gemeine Grünspahn ist nur unvollständig in Wasser löslich, fast vollständig in verdünnter Essigsäure Basisches essigsaures Kupferoxyd.

Grünspahn. und einer Auflösung von kohlensaurem Ammon. Vom Honig und überhaupt von zuckerhaltigen Substanzen wird der Grünspahn, besonders in der Wärme, leicht zu Kupferoxydul reducirt, wovon ein Theil sich niederschlägt, ein anderer gelöst bleibt. Eiweiss und Milch werden vom Grünspahn coagulirt, und das Kupferoxyd aus letzterem als unlösliche Verbindung abgeschieden, worauf sich die Anwendung dieser beiden genannten Substanzen als Gegengifte des Grünspahns und der Kupfersalze im Allgemeinen gründet. Hydratisches Schwefeleisen, welches das Kupfer als Schwefelkupfer niederschlägt, ist indess weit vorzuziehen.

Man erkennt den Grünspahn sehr leicht am äusseren Ansehen und seinem Verhalten beim Erhitzen auf Kohle mittelst des Löthrohres — er wird zersetzt, entwickelt entzündliche Dämpfe und hinterlässt Kupfer. Mit concentr. Schwefelsäure in einem Probircylinder übergossen und erwärmt, giebt er essigsaure Dämpfe aus. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich beim neutralen Salze hinreichend aus dem äusseren Ansehen, und beim gemeinen Grünspahn aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Essig und in einer Auflösung von kohlensaurem Ammon. Je mehr Rückstand, desto unreiner. (In Betreff ausführlicherer Prüfung vgl. des Verf. Prüfung der chem. Präparate der Reichspharmakopöe 1873, S. 60.)

---

Arsenikalische Kupferfarben.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd geht mit arsenigsaurem Kupferoxyd eine Verbindung, $CuO\overline{A}c + (CuOAsO^3)^3 = 507$ (Ehrmann) oder $(C^2H^3O^2)^2Cu + 3(As^2O^4Cu) = 1014$, ein, welche, ungeachtet ihrer grossen Giftigkeit, wegen ihrer prachtvollen grünen Farbe sehr häufig als Malerfarbe angewendet, auch zu diesem Zwecke im grossen Maassstabe dargestellt wird und im Handel den Namen Schweinfurter Grün führt. — Die im Handel unter den Namen Schwedisch- oder Scheele'sches Grün, Neuwieder-Grün, Mitisgrün, Papageygrün und noch manchen andern Namen vorkommenden Farben sind ebenfalls arsenikalische Kupferfarben, mehr oder weniger mit farblosen Zuthaten versetzt, und dem Schweinfurtergrün an Giftigkeit wenig nachstehend. Alle diese arsenikalischen grünen Kupferfarben unterscheiden sich von den nicht arsenikalischen (wohin das echte Braunschweigergrün, das Bremer- und Berggrün gehören, doch werden häufig mit gleichen Namen auch arsenikalische Producte bezeichnet) unter anderem dadurch, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge nicht schwarz, sondern bräunlich- oder gelblichroth werden, in Folge der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul durch die arsenige Säure, welche dabei in Arsensäure übergeführt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit, vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure netralisirt, giebt nun mit Silberlösung eine braunrothe Trübung durch Fällung von arsensaurem Silberoxyd. — In noch zuversichtlicherer Weise kann in diesen Producten das Arsen (gleichviel ob darin als arsenige oder Arsensäure enthalten) durch Destillation mit Salzsäure unter Benutzung eines zweckmässigen kleinen Destillirapparats (vgl. Fig. 107, 130 und 143) nachgewiesen werden. Man giebt zu diesem Zwecke in den kleinen Destillirkolben je 1 Grm. (oder auch weniger) von dem fraglichen Producte und von krystallinischem schwefelsaurem Eisenoxydul (oder auch Eisenchlorür), giesst je 20 Grm. offic. reine Salzsäure und reine dreifach-gewässerte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,65) auf und destillirt nahehin 15 Grm. ab. Das Destillat wird in einer kleinen mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage (Fig. 143), oder auch einem in Wasser tauchenden weiten Reagircylinder (Fig. 130), aufgenommen, worin ein wenig Wasser enthalten, oberhalb welchem das Dampfabführungsrohr ausmündet (bei Anwendung des Apparats Fig. 107 kann letzteres sogar in das vorgeschlagene Wasser eintauchen). War in dem Producte Arsen enthalten, so findet es sich in dem Destillate als Chlorarsen vor und dieses wird in solchem Falle durch gutes Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und gefällt. Man kann auch etwas von dem Destillate in einem Reagircylinder mit Zinnchlorür versetzen und den Cylinder dann durch einige Zeit in siedendes Wasser tauchen — bei Anwesenheit von Arsen findet allmälig eine Abscheidung von metallischem Arsen statt (vgl. § 396).

---

## 48. Cadmium.

Cd = 56 oder 112.

§ 348. Das Cadmium wurde 1817 von Hermann in Schönebeck und Stromeyer in Göttingen in einem aus schlesischem Zink bereiteten Zinkoxyd entdeckt. Der Name ist vom griechischen Namen des Galmeis (καδμεία), des wichtigsten Zinkerzes, worin es als Oxyd das Zinkoxyd begleitet, abgeleitet.*) Der schlesische Galmei enthält zuweilen bis 5 % Cadmium, gewöhnlich aber viel weniger. Die Oberharzer Zinkblende enthält 0,35—0,58 % davon und zwar ebenfalls in geschwefeltem Zustande. Der Cadmiumgehalt dieser Erze häuft sich in dem gelblichbraunen Rauche an, welcher beim Beginnen der Zinkdestillation in reichlicher Menge erscheint. Das Condensationsproduct dieses Rauches, aus Zink- und Cadmiumoxyd und Kohlensäureverbindungen derselbe bestehend, ist nun das Material, welches zur Cadmiumgewinnung benutzt wird. Als selbstständiges Cadmiumerz ist bis dahin nur der Greenockit, natürliches Schwefelcadmium, bekannt; aber auch dieses ist ein seltenes Mineral und bisher nur zu Bishopton bei Glasgow in Schottland angetroffen worden (von Lord Greenock, daher der Name). Cadmium.

*) Es ist auch dem um die Mineralchemie hoch verdienten Klaproth zu Ehren *Klaprothium* (von Staberoh vorgeschlagen) genannt worden.

Das reine Cadmium ist zinnweiss, weich und biegsam, hat starken Metallglanz, ein spec. Gewicht = 8,6, schmilzt bei 315° C. und siedet bei 860° C. (also unterhalb der Siedetemperatur des Zinks); hat die Luft hierbei Zutritt, so verbrennt es zu gelbbraunem Oxyde, welches, wenn der Versuch auf der Kohle vor dem Löthrohr ausgeführt wird, die Kohle beschlägt. In trockener Luft verändert sich Cadmium nicht, in feuchter erleidet es nur sehr langsam eine oberflächliche Oxydation; es zersetzt weder kaltes, noch siedendes Wasser; kommt es aber in Dampfform mit Wasserdampf in Berührung, so wird es unter Freiwerden von Wasserstoff leicht in Oxyd übergeführt. Wasserhaltige Säuren lösen das Cadmium langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; Salpetersäure macht, wie bei anderen Metallen, eine Ausnahme, sie oxydirt das Cadmium unter Reduction zu Stickoxyd, ein anderer Theil nimmt das Cadmiumoxyd auf, und die Flüssigkeit enthält nun salpetersaures Cadmiumoxyd in Lösung. Eine andere Oxydationsstufe als Cadmiumoxyd = CdO ist zur Zeit nicht bekannt. Dieses ist basisch und bildet die Grundlage der Cadmiumsauerstoffsalze, denen im allgemeinen chemischen Verhalten die Haloidsalze entsprechen.

Behufs Feststellung der Identität und mehr oder weniger guten Beschaffenheit eines käuflichen Metalls kann man folgendermaassen verfahren. Erkennung und Prüfung.

Man übergiesst einige Grm. von dem Metalle in einem Becherglase mit dem 6fachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure, lässt nachdem alles Metall verschwunden, die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunsten und übergiesst den Rückstand mit reinem Wasser: die Lösung muss vollständig geschehen — ein weisser Rückstand würde auf einen Gehalt an Zinn oder Antimon oder beide zugleich hinweisen.

Man giebt zu der klaren oder, wenn nöthig, klar filtrirten Flüssigkeit 6—7 mal soviel offic. verdünnte reine Schwefelsäure, als man Metall in Arbeit genommen, lässt abermals verdunsten und giebt dann reines Wasser zu: es muss eine klare Lösung eintreten — ein weisser unlöslicher Rückstand weist auf einen Bleigehalt hin.

Die klare oder klar filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit wird in einem kleinen Setzkolben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in Ueberschuss versetzt: es entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, welcher von einem Ueberschuss der kohlensauren Ammonflüssigkeit nicht gelöst wird. Man lässt absetzen, giebt die alkalische Flüssigkeit auf ein Filter, giebt reines Wasser auf den Bodensatz, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dies noch einige Male. Das gesammte Filtrat muss farblos erscheinen (eine bläuliche Färbung würde einen Kupfer- oder Nickelgehalt andeuten) und durch Schwefelwasserstoffwasser oder etwas Schwefelammoniumflüssigkeit keine Fällung erleiden (ein weisser Niederschlag würde auf einen Zinkgehalt hinweisen).

Man giebt auf den im Kölbchen zurückgebliebenen kohlensauren Niederschlag Aetzammoniakflüssigkeit und schüttelt. Es muss eine klare Lösung erfolgen (ein weisser Rückstand könnte von einem Wismuthgehalt herrühren) und die klare ammoniakalische Lösung durch Kalilösung rein weiss, durch Schwefelammoniumflüssigkeit rein gelb gefällt werden (beides charakteristische Kennzeichen für Cadmium).

---

Verhalten der Cadmiumsalze gegen Reagentien.

Die Cadmiumsalze (*Sales cadmici*) sind farblos, obwohl das Oxyd selbst im isolirten Zustande braunroth bis schwarzbraun erscheint; sie sind in Wasser löslich (das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure Salz, die Haloidsalze), oder auch nicht (das kohlensaure, phosphorsaure Salz u. a.), werden aber durch freie Mineralsäuren leicht gelöst; die ersteren sind krystallisirbar, nehmen dabei Krystallwasser auf und sind luftbeständig. Die Lösung von Cadmiumsalzen, gleichviel, ob dieselbe neutral, sauer (nur darf die Mineralsäure nicht in allzu grossem Uebermaasse vorhanden sein, oder es muss in solchem Falle die Flüssigkeit sehr stark verdünnt werden) oder alkalisch reagirt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schön gelb gefällt; der Niederschlag, Schwefelcadmium = $CdS$, wird von alkalischen Flüssigkeiten nicht aufgenommen, ebenso auch nicht durch Lösungen von Cyankalimetallen, beim Erwärmen mit mässig verdünnten Mineralsäuren aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und aufgenommen (diese Gesammtverhältnisse sind die wesentlichsten Merkmale, wodurch Cadmium auf nassem Wege erkannt und von allen übrigen Metallen unterschieden werden kann). — In der Auflösung eines Cadmiumsalzes bringt Aetzammoniak einen weissen Niederschlag (Cadmiumoxydhydrat) hervor, welcher in einem Uebermaasse von Ammon sehr leicht löslich ist. Wird die ammoniakalische Lösung mit Blausäure versetzt, so enthält diese dann Ammonium-Cadmiumcyanür, wird aber nach wie vor durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelb gefällt. — Kohlensaures Ammon, kohlensaures und säurefreies Kali fällen die Cadmiumoxydlösung ebenfalls weiss; die Niederschläge sind aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich, wohl aber wenn zu der alkalischen Mischung Blausäure oder Cyankalium zugefügt wird; und auch diese letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelb gefällt. — Säurefreies Kali fällt auch aus ammoniakalischer Lösung das Cadmium als Cadmiumoxydhydrat vollständig nieder.

Trennung des Cadmiums vom Zink.

Man kann dieses Verhalten benutzen, um aus zinkischem Cadmium reines Cadmiumoxydhydrat zu gewinnen, indem man zu diesem Behufe das Metall in officineller Salpetersäure löst (mit der Vorsicht, dass etwas Metall ungelöst zurückbleibt), die verdünnte filtrirte Lösung dann mit Aetzammoniak bis zur Klärung versetzt, die Mischung abermals filtrirt, wenn keine vollständige Klärung eingetreten sein sollte, und nun Aetzkalilösung so lange zufügt, als noch Trübung eintritt. Man sammelt den Niederschlag (Cadmiumoxydhydrat), süsst vollständig aus und trocknet. Durch längeres Erhitzen in einem bedeckten Tiegel bis nahe 300° wird es entwässert und in braunes Cadmiumoxyd übergeführt, welches an der Luft ziemlich rasch Kohlensäure aufnimmt und allmälig fast weiss wird. — Metallisches Zink

fällt aus allen cadmiumhaltigen Lösungen das Cadmium metallisch nieder, doch ist das so gewonnene Metall stets etwas zinkhaltig.

§ 349. Von Cadmiumverbindungen werden zuweilen das schwefelsaure Cadmiumoxyd als Augenheilmittel und die Cadmiumhaloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodcadmium) in der Photographie benutzt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd (*Cadmium sulfuricum s. C. oxydatum sulfuricum, Sulfas cadmicus*) = $CdOSO^3 4HO$ = 140 oder $SO^4Cd + 4H^2O$ = 280, wird bereitet, indem man in einer Porcellanschaale 16 Th. reines Metall mit 15 Th. englischer Schwefelsäure, welche vorher mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt worden, übergiesst, dazu noch 24 Th. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt zufügt, und das Ganze im warmen Sande stehen lässt, bis alles Metall verschwunden oder fast verschwunden ist. Hierbei wird das Metall auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und das Oxyd von der Schwefelsäure aufgenommen. Die filtrirte Lösung liefert beim Verdunsten in gelinder Wärme farblose, durchsichtige, rechtwinkelige Prismen, deren Zusammensetzung nach Stromeyer der obigen Formel entspricht, welche folglich in 100 Th. 45,62 Cadmiumoxyd, 28,62 Schwefelsäure und 25,76 Wasser enthalten. Rammelsberg fand nur 19,27 % (3 Molec.) Wasser. Das Salz ist in Wasser reichlich, nicht in Weingeist löslich. Die Lösung röthet Lackmuspapier, wird auch bei grosser Verdünnung durch Schwefelwasserstoff gelb, durch Chlorbaryum weiss gefällt. Der erstere Niederschlag ist in Aetzammoniak (wesentlicher Unterschied vom gleichfarbigen Schwefelarsen), der letztere in verdünnter Salpetersäure unlöslich. — Ist man genöthigt, zinkisches Cadmium zu benutzen, so ist es am zweckmässigsten, es zunächst nach der oben beschriebenen Methode in Cadmiumoxydhydrat überzuführen und letzteres dann in erwärmter verdünnter Schwefelsäure zu lösen.

---

Cadmiumhaloidsalze.

Die Verbindungen von Cadmium mit den Haloiden, das Chlor-, Brom- und Iodcadmium, werden durch Behandlung von Cadmiumoxydhydrat oder auch von kohlensaurem Cadmiumoxyd mit wässeriger Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Iodwasserstoffsäure und Verdunsten der gewonnenen Flüssigkeit bis zur Trockne oder auch Krystallisirenlassen gewonnen. Die krystallisirten Verbindungen sind krystallwasserhaltig, an der Luft nicht zerfliesslich, in Weingeist und in Aether löslich. Die wasserleeren Verbindungen sind verflüchtigbar. — Die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Iodcadmiums in Weingeist kann benutzt werden, um die genannten Verbindungen auch durch Wechselzersetzung unter Anwendung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd zu bereiten. 10,5 Gewth. durch Erhitzung auf 150° C. vollkommen entwässerten schwefelsauren Cadmiumoxyds werden im ersteren Falle mit 12 Gewth. krystallisirten Chlorbaryums, im zweiten Falle mit 12 Gewth. Bromkalium, im dritten mit 16½ Gewth. Iodkalium und wenigem Wasser zu einem feinen Breie zerrieben und dieser nach einiger Zeit mit höchstrectificirtem Weingeiste ausgezogen. Die abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit wird mit etwas Wasser versetzt und abgedunstet. Das vom Weingeist nicht aufgenommene zweite Product (schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Kali) mit einem geringen Rückhalte von schwefelsaurem Cadmiumoxyd wird mit Wasser aufgenommen und daraus das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoffs als Schwefelcadmium ausgefällt.

## 49. Thallium.

Tl = 204.

Thallium.

§ 350. Das Dasein dieses Metalles wurde zuerst 1861 von W. Crookes auf spectral-analytischem Wege wahrgenommen, als er das Spectrum einer Flamme untersuchte, worin er eine geringe Quantität des in den Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken vorkommenden Absatzes gebracht hatte. Er bemerkte darin eine helle grüne Linie, und schloss daraus auf das Vorhandensein eines bis dahin noch unbekannten Körpers in diesem Absatze und belegte denselben eben in

Thallium.

Bezug hierauf mit dem Namen Thallium (von θαλλός, grüner Trieb), doch gelang es erst ein Jahr später dem Franzosen Lamy, diesen Körper rein zu isoliren und somit dessen Dasein vollkommen ausser Zweifel zu setzen. Der Thalliumgehalt des sogenannten Bleikammerschlammes gewisser Schwefelsäurefabriken stammt von den Kiesen (Eisen- und Kupferkies) ab, welche in diesen Fabriken zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt werden. Einen gleichen Ursprung hat auch das in dem Flugstaube der Schwefelkiesofen vorkommende Thallium. Durch Verarbeitung von 10,000 Pfund solchen Flugstaubes gelang es den Herren Crookes, Hopkin und Williams, eine Barre Thallium von 25 Pfund an Gewicht daraus zu gewinnen. Ausserdem ist es auch in verschiedenen Glimmergesteinen und in mehreren salinischen Mineralwässern (Böttger), auch in der Asche mehrerer Pflanzen nachgewiesen worden.

Das Thalliummetall steht in vielen Beziehungen dem Blei sehr nah. Es hat die Farbe desselben, lässt sich mit dem Nagel ritzen, färbt auf Papier ab, besitzt ein spec. Gewicht = 11,9, schmilzt bei 290°, verdampft in Rothglühhitze. Es giebt mit Sauerstoff ein basisches Oxyd = $TlO$, aus dessen Lösungen in Säuren Zink metallisches Thallium abscheidet, und ein Hyperoxyd = $TlO^3$, mit Chlor ein sehr wenig lösliches Chlorür von weisser Farbe, mit Iod ein noch weniger lösliches Iodür von gelber Farbe. Dagegen werden die Thalliumoxydsalze weder durch Schwefelwasserstoff, noch auch durch Schwefelsäure gefällt, da das schwefelsaure Salz in Wasser löslich ist. Auch geht es mit Chlor eine dem Hyperoxyd entsprechende Verbindung, $TlCl^3$, ein, welche in Wasser löslich ist.

Andererseits steht das Thallium auch den Alkalimetallen, besonders dem Kalium, sehr nah. Das basische Oxyd ist in wasserleerem Zustande schwarz, geht in Berührung mit Wasser zunächst in gelbes Hydrat über und löst sich dann als solches auf. Die Lösung ist ätzend wie Kalihydratlösung und absorbirt schnell Kohlensäure. Es ist auch in Weingeist sehr reichlich löslich. Das Thalliumoxyd neutralisirt die Säuren vollständig; das schwefelsaure Salz ist, wie schon erwähnt, in Wasser löslich, giebt mit schwefelsaurer Thonerde ein Alaun. Das neutrale weinsaure Salz ist zerfliesslich, das saure ähnelt dem Weinstein und giebt mit antimoniger Säure einen Brechweinstein. Die Thalliumoxydsalze wirken auf den thierischen Organismus giftig. Dagegen ist das Schwefelthallium, durch Fällung der wässerigen Lösung von Thalliumoxydsalzen durch Schwefelammonium erzeugt, in Wasser und auch in Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich (vgl. Chem. Centralblatt. 1864. S. 401, 737 u. 1041).

## 50. Blei.

Pb = 103,5 oder 207.

Vorkommen und Gewinnung des Bleies.

§ 351. Das Blei (*Plumbum*, *Saturnus*) kommt im vererzten Zustande im Mineralreiche häufig vor, auch ist die Reduction der Bleierze mit nur geringen Schwierigkeiten verknüpft, daher es auch zu den in den ältesten Zeiten bekannten Metallen gehört. Am häufigsten kommt das Blei durch Schwefel vererzt vor, sowohl für sich allein (Bleiglanz = $PbS$), als auch mit anderen Schwefelmetallen, besonders Schwefelantimon (so im Federerz, Zinkenit, Plagionit, Jamesonit), verbunden, und in der Regel auch isomorphes Schwefelsilber enthaltend; ausserdem findet es sich auch oxydirt vor in Verbindung mit Säuren, so mit Kohlensäure im Weissbleierz, mit Schwefelsäure im Vitriolbleierz, mit Phosphor- und Arsensäure im Grün- und Braunbleierz, mit Molybdänsäure im Gelbbleierz, mit Chromsäure im Rothbleierz u. s. w. Behufs der Bleigewinnung wird der Bleiglanz in sogenannten Schachtöfen mit Eisen geschmolzen (Niederschlagarbeit), wodurch Schwefeleisen entsteht und Blei abgesondert wird; oder der Bleiglanz wird durch Erhitzen an der Luft (Rösten) zunächst in ein Gemeng aus Schwefel-

blei und schwefelsaurem Bleioxyd, darauf durch rascheres und stärkeres Erhitzen unter Bildung von schwefeliger Säure in Bleioxyd ($PbS + 3PbOSO^3 = 4SO^2 + 4PbO$) verwandelt und dieses, wie die natürlich vorkommenden oxydirtes Blei enthaltenden Bleierze, durch Schmelzen mit Kohle und Kalk reducirt (französischer Bleischmelzprozess oder Röstreductionsprocess), oder endlich es wird das Schwefelblei durch einen zweckmässig geleiteten Röstungsprocess in ein Gemenge aus Bleioxyd, Bleivitriol und Schwefelblei übergeführt, dieses dann durch stärkere Erhitzung geschmolzen und so ohne Anwendung eines weiteren Reductionsmittels in schwefelige Säure, welche gasförmig entweicht, und metallisches Blei verwandelt (Kärnthner oder englischer Bleischmelzprocess oder Röstsaigerprocess), nämlich:



$$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2 \text{ und } PbOSO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2).$$

**Werkblei und Kaufblei.** Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Blei (Werkblei) ist meistens silberhaltig und wird, wenn der Silbergehalt mehr als $^1/_{30}$ $^0/_0$ beträgt, einem Oxydationsprocesse auf dem Treibherde unterworfen, wobei das Silber unoxydirt zurückbleibt; das gewonnene Bleioxyd (Bleiglätte, Silberglätte) wird dann mit Kohlen in einem Schachtofen niedergeschmolzen, das hierdurch reducirte Blei dann einem Raffinationsprocesse unterworfen und als Kaufblei (Frischblei) in den Handel gebracht. Es enthält zwar noch immer geringe Spuren fremder Metalle (Eisen, Kupfer, Silber, Antimon, Zinn), welche jedoch seine Anwendung in der Technik nicht beeinträchtigen. Das in England nach dem Verfahren von Pattinson (Aussaigern des silber- und kupferreichen Bleies von dem früher erstarrenden reinen Blei) gewonnene entsilberte Blei ist ziemlich rein und bedarf gewöhnlich einer weiteren Reinigung nicht. Vollkommen chemisch reines Blei enthält man durch allmäliges Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd im Kohlentiegel.

**Reines Blei.** Reines Blei hat eine bläulichgraue Farbe, auf dem frischen Schnitte starken Metallglanz, ist sehr weich, etwas abfärbend, lässt sich in dünne Blätter auswalzen, besitzt ein spec. Gew. = 11,44, schmilzt bei 322° C., zieht sich beim Erstarren stark zusammen, siedet in Weissglühhitze und verbrennt an der Luft mit weissem Lichte zu Bleioxyd. An der Luft bei der Schmelztemperatur erhalten, überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche hinweggeschoben, sich immer wieder erneuet, bis endlich alles Metall in ein pulveriges gelblichgraues Gemeng aus Metall, Suboxyd und Oxyd (Bleiasche) umgewandelt ist, welches bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig zu gelbem (Massicot) und endlich zu rothem Oxyd (Mennige) sich oxydirt. **Dessen Verhalten zum Wasser.** In trockener reiner Luft und luftfreiem Wasser behält das Blei seinen Glanz, in feuchter Luft wird es matt und färbt sich grauschwarz; in lufthaltigem Wasser bildet sich Bleioxydhydrat, welches sich niedersenkt, doch wird ein Theil vom Wasser gelöst und durch die Kohlensäure der Luft allmälig in hydratisches kohlensaures Bleioxyd verwandelt, welches ebenfalls in reinem Wasser nicht ganz unlöslich ist. Ueberhaupt wird das Blei in Berührung mit Luft, Wasser und Säuren sehr rasch oxydirt und die Bildung eines Bleioxydsalzes veranlasst; am schwächsten wirkt Schwefelsäure, welche unter solchen Verhältnissen zwar ebenfalls die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd bewirkt, das jedoch

in Folge seiner Unlöslichkeit das Blei überzieht und dadurch vor der weiteren Einwirkung schützt (daher Anwendung von Bleiplatten zur Construction der Schwefelsäurekammern); daher auch Quellwasser, welches vorherrschend schwefelsaure Salze enthält, das Blei nicht angreift, und letzteres in solchem Falle zu Wasserleitungsröhren benutzt werden kann. Doch ist auch hier grosse Vorsicht zu beobachten, indem allerdings der Gehalt eines Wassers an Schwefelsäuresalzen nicht unter allen Umständen den Uebergang von bleiischen Verbindungen in das Wasser verhindert, besonders wenn es gleichzeitig mit Schwefelsäuresalzen auch Ammoniumsalze und Chloralkalimetalle enthält. — Das Blei zersetzt weder kaltes, noch warmes, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber mässig concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd.

Bleioxyde.

§ 352. Blei geht, wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, mit Sauerstoff theils unmittelbar theils mittelbar verschiedene Verbindungen sowohl erster als auch zweiter Ordnung ein. Zu den ersteren gehören: das Bleisuboxyd, $Pb^2O$; es entsteht wenn oxalsaures Bleioxyd bis höchstens 300° erhitzt und dabei so lange erhalten wird, als noch Gase (Kohlensäure und Kohlenoxyd) entweichen, nämlich:



$$2(PbOC^2O^3) = CO + 3CO^2 + Pb^2O;$$

es ist ein schwarzes Pulver, woraus Quecksilber kein Blei aufnimmt, welches aber in Berührung mit Säuren sehr leicht in metallisches Blei und Bleioxyd, das von der Säure aufgenommen wird, zerfällt; ferner

Bleioxyd, PbO; es entsteht durch Erhitzen von Blei an der Luft, bis es in ein blassgelbes Pulver (Massicot) verwandelt ist, führt im geschmolzenen Zustande den Namen Bleiglätte und bildet die Grundlage der Bleisauerstoffsalze;

Bleihyperoxyd, zuweilen auch Bleisäure genannt, $PbO^2$; es bleibt bei der Behandlung von Mennige ($Pb^3O^4$ oder $2PbO,PbO^2$) mit officineller Salpetersäure in Gestalt eines braunen Pulvers zurück, daher auch der Name braunes Bleihyperoxyd, während salpetersaures Bleioxyd in Lösung übergeht.

Zu den Sauerstoffbleiverbindungen zweiter Ordnung gehört zunächst die bereits erwähnte sogenannte Mennige (Minium), welche im Grossen durch Erhitzen von gemahlener Bleiglätte oder auch unmittelbar von Blei an der Luft (vgl S. 681) gewonnen wird, und deren Zusammensetzung gewöhnlich der empirischen Formel $Pb^3O^4$ (Jaquelin), zuweilen aber auch $Pb^4O^5$ (Mulder) entspricht, richtiger aber durch $2PbO,PbO^2$ und $3PbO,PbO^2$ ausgedrückt wird. Ebenso gehört auch hierher das sogenannte Bleisesquioxyd oder roth-gelbe Bleihyperoxyd, welches in Form eines Hydrats abgeschieden wird, wenn man zu einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusetzt. Es entsteht ein rothgelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $Pb^2O^3HO$ entspricht, richtiger aber durch $PbO,PbO^2 + HO$ ausgedrückt wird, da es in der That mit Salpetersäure in Berührung in diese Bestandtheile zerfällt.

Mit Chlor, Brom, Iod und Schwefel vereinigt sich Blei nur in einem, dem basischen Bleioxyde correspondirenden Verhältnisse, daher die Ausdrücke Chlorblei, Brom-, Iod- und Schwefelblei nicht mehrdeutig sind, wie es mit dem Namen Sauerstoffblei der Fall sein würde,

Bleisalze.

§ 353. Die Bleisalze sind bei ungefärbter Säure farblos, von hohem spec. Gewichte, halten Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig oder leicht zersetzbar ist (das salpetersaure Salz, die organisch-sauren Salze). Sie geben, ebenso wie die reinen Oxyde, beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, entweder schon für sich allein, oder mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron, ein Bleikorn, als solches nach dem Erkalten an der Weichheit erkenntlich, während die Kohle mit einem Anfluge beschlagen wird, welcher warm dunkelcitron-

gelb, kalt schwefelgelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. — Die Bleisalze sind in Wasser entweder ziemlich reichlich löslich (z. B. das essigsaure und das salpetersaure Salz), oder sie werden vom Wasser nur in geringer Menge aufgenommen (z. B. die Haloidsalze), oder endlich sie sind fast gar nicht löslich (z. B. das schwefelsaure, phosphorsaure, chromsaure, wein- und citronsaure und ebenso das oxalsaure und das kohlensaure Salz), werden aber mehrentheils von mässig verdünnter Salpetersäure aufgenommen, und ohne Ausnahme auch von verdünnter Kali- und Natronlauge, nicht aber von Ammoniakflüssigkeit. Die wässerige Lösung der in Wasser löslichen Bleisalze schmeckt schrumpfend süss, röthet, wenn die Basis nicht vorwaltet, Lackmuspapier, giebt beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure einen weissen, mit Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag; auch Salzsäure verursacht einen weissen Niederschlag, aber nur, wenn die Lösung nicht zu stark verdünnt ist, daher die Reaction nicht eintritt, wenn die Prüfung mit einer vorgängig sehr stark verdünnten Lösung wiederholt wird (Unterschied von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen). — Schwefelwasserstoffwasser fällt, in hinreichender Menge zugesetzt, aus allen Lösungen von Bleisalzen, gleichviel ob dieselben ein Uebermaass von Säure (Unterschied von den Salzen, welche ein Alkalimetall, ein Erdmetall, ferner Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel als Grundlage enthalten) oder von Alkali (Unterschied vom Zinn, Antimon, Arsen) enthalten, oder endlich neutral sind, schwarzes Schwefelblei nieder, welches aber zuweilen vorübergehend roth sein kann. Der Schwefelbleiniederschlag ist in einer Auflösung von Natriumsulfhydrat auch bei Anwesenheit von freiem Alkali unlöslich (Unterschied vom Schwefelquecksilber), dagegen unter Abscheidung von Schwefel löslich in erwärmter officineller Salpetersäure (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilber).

Verhalten der Bleisalze gegen Reagentien.

Um überhaupt einen durch Schwefelwasserstoff erzeugten schwarzen Niederschlag unzweifelhaft als Schwefelblei oder als solches enthaltend zu constatiren, verfährt man am sichersten folgendermaassen. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn zunächst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe, spült mit der Spritzflasche den Inhalt des Filters in ein Kölbchen ein, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit soweit wie thunlich ab (dies ist eben mit einem Kölbchen leichter als mit einem Reagircylinder ausführbar), erwärmt den Rest bis zum Sieden und fügt unter fortdauernder Erhitzung und Umschütteln tropfenweis officinelle Salpetersäure zu bis, nach annähernder Schätzung, zu dem gleichen oder höchstens doppelten Volum von dem ursprünglich suspendirten Niederschlage. Man verdünnt hierauf mit etwas Wasser, filtrirt, süsst das Filter noch mit Wasser aus und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn der schwarze Niederschlag Schwefelblei gewesen oder solches enthielt, so entsteht in letzter Instanz ein weisser Niederschlag, welcher schwefelsaures Bleioxyd ist.

Erkennung des Schwefelbleies.

Lösungen von Aetzkali und Aetznatron bringen in verdünnten Auflösungen von Bleisalzen einen weissen Niederschlag (Bleioxydhydrat) hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist (Unterschied von Cadmium- und Wismuthoxydhydrat). Die alkalische bleihaltige Flüssigkeit wird, wie schon erwähnt, durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt; Cyanwasserstoff (wässerige Blausäure) im Uebermaass zugefügt bringt einen weissen Niederschlag (Cyanblei) hervor (Unterschied von den Metallen, deren Cyanverbindungen mit Cyanalkalimetallen in Wasser lösliche Verbindungen eingehen, so Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber). Das Cyanblei wird zwar, wie alle Bleiverbindungen, Schwefelblei ausgenommen, durch ein Uebermaass von Alkali gelöst, die Lösung aber durch einen abermaligen Zusatz von Blausäure von Neuem gefällt, ebenso auch durch Schwefelwasserstoff. Durch Säuren, selbst Essigsäure, ist das Cyanblei leicht zersetzbar. Der durch gelbes Blutlaugensalz in Bleisalzlösung bewirkte weisse Niederschlag ist Bleieisencyanür und in Säuren unlöslich. Rothes Blutlaugensalz giebt keine Fällung. — Ist die Bleisalzlösung nicht sehr bedeutend verdünnt, und enthält dieselbe nicht bedeutend viel freie Säure oder von einem Ammoniumsalz, so ruft verdünnte Schwefelsäure darin die Bildung eines schweren weissen Niederschlags (schwefelsaures Bleioxyd) hervor (Unterschied von den übrigen basischen Schwermetallen), welcher von heisser Salzsäure und von verdünnter Kalilösung, ebenso auch von einer Lösung von weinsaurem Ammon und von unterschwefeligsaurem Natron aufgenommen wird (Unterschied vom schwefelsauren Baryt und Strontian).

Erkennung des schwefelsauren Bleioxyds.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist ausserdem noch durch folgende Verhältnisse charakterisirt. Es wird durch Digestion mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron leicht in kohlensaures Bleioxyd übergeführt, welches nach Entfernung des entstandenen schwefelsauren Alkalis beim Uebergiessen und gelindem Erwärmen mit verdünnter Essigsäure sich löst zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss, durch verdünnte Iodkaliumlösung gelb gefällt wird. Der letztere Niederschlag, Iodblei, löst sich beim Erwärmen des wässerigen Gemisches auf, besonders wenn freie Essigsäure vorhanden, scheidet sich aber beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, goldgelben Blättchen wieder ab. Das schwefelsaure Bleioxyd wird ferner, wie schon erwähnt, durch Digestion mit einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron in unterschwefeligsaures Bleioxyd übergeführt und als solches vom überschüssigen unterschwefeligsauren Natron gelöst zu einer Flüssigkeit, worin Reagentien ähnliche Reactionen wie in anderen Bleisalzlösungen veranlassen. Dieses Verhalten des schwefelsauren Bleiniederschlages kann zur Unterscheidung und Trennung desselben vom schwefelsauren Baryt, ebenso von schwefelsaurem Strontian, welche vom unterschwefeligsauren Natron nicht verändert werden, dienen. Schwefelsaurer Kalk dagegen verhält sich dem Bleisalze ähnlich.

Verhalten der Bleisalze gegen chromsaures Alkali

Ein fast ebenso empfindliches Reagens als Schwefelsäure ist für Bleisalzlösungen auch eine Auflösung von chromsaurem Kali. Diese erzeugt in ersteren einen citrongelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd und zwar auch bei vorhandenem ziemlich grossen Ueberschuss an Salpetersäure, wofern nur die Lösung des chromsauren Kalis in hinreichendem Uebermaasse zugesetzt wird, weil in solchem Falle der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kalis gebunden wird, freie Chromsäure aber das chromsaure Bleioxyd nicht löst (Unterschied vom chromsaurem Baryt). Kocht man den gelben Niederschlag mit einer Auflösung von gelbem chromsauren Kali, so verwandelt sich letzteres in saures Salz und der Niederschlag in zinnoberrothes krystallinisches basisches chromsaures Bleioxyd.

Das gelbe und das rothe chromsaure Bleioxyd werden als Malerfarbe benutzt und kommen unter dem Namen Chromgelb, Chromorange, Chromroth (Chromzinnober) und nach manchen andern Namen im Handel vor. Wird etwas davon mit verdünnter ätzender Kali- oder Natronlauge erwärmt, so werden sie mit Zurücklassung etwaiger fremder verdünnender Einmengungen (Schwerspath, Gyps, Kreide) gelöst. Wird die gelbe alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium behandelt, so fällt Schwefelblei nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint grün gefärbt, indem gleichzeitig die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wurde. Bei längerem Kochen wird letzteres abgeschieden (vgl. S. 599).

und Zink.

Metallisches Zink fällt aus allen sauren reagirenden Bleilösungen metallisches Blei nieder, und schützt also, wenn es gleichzeitig mit diesem mit einer sauren Flüssigkeit in Berührung sich befindet, letzteres gegen Oxydation und Auflösung. Metallisches Zinn übt solche Wirksamkeit nicht aus, wie neuere Versuche von Pleischel, früheren Angaben entgegen, nachgewiesen haben.

---

Quantitative Bestimmung des Bleies.

Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht mehrentheils in der Form von schwefelsaurem Bleioxyd, $PbOSO^3$, worin auch Schwefelblei durch Behandlung mit reiner rauchender Salpetersäure leicht übergeführt werden kann, und dessen Gewicht durch 1,46376 getheilt oder mit 0,6832 multiplicirt die entsprechende Menge metallischen Bleies giebt. Es darf jedoch hierbei nicht ausser Acht gelassen werden, dass das aus salpetersaurer Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure gefällte schwefelsaure Bleioxyd sehr hartnäckig Salpetersäure zurückhält, daher es vor der Wägung in einem tarirten Platintiegel oder dünnen Porcellantiegel bis zum beginnenden Glühen erhitzt werden muss.

Von pharmaceutischem Interesse sind folgende Bleipräparate:

### 1. Bleiglätte.

PbO = 111,5 oder 223.

(Geschmolzenes oder verglastes Bleioxyd. *Lithargyrum, Plumbum oxydatum fusum.*)

§ 354. Bleiglätte ist geschmolzenes Bleioxyd, welches beim Abtreiben silberhaltigen Bleies gewonnen wird, daher auch der Name Silberglätte oder Silberstein (letzteres gleichbedeutend mit *Lithargyrum*). Sie kommt im Handel vor in Gestalt von losen oder zusammenhängenden röthlichgelben Schuppen, oder auch fein gemahlen als schweres röthlichgelbes Pulver. Die gemahlene Glätte dient in den pharmaceutischen Laboratorien zur Bereitung des Bleipflasters, und Bleiessigs, und muss, besonders zu letzterer Anwendung, kupferfrei sein, was am besten durch Digestion einer etwa 5—10 Grm. betragenden Probe mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon und Aetzammoniak ermittelt wird, indem diese, davon abfiltrirt, nicht bläulich gefärbt erscheinen darf. Die Bleiglätte wird von allen Säuren, womit Bleioxyd lösliche Salze liefert, namentlich von Salpetersäure und Essigsäure (in letzterem Falle mit Zurücklassung etwa vorhandenen metallischen Bleies), aufgelöst, ebenso von kaustischen fixen Alkalien, namentlich von Aetzkaliflüssigkeit und Kalkwasser. Die letztere Lösung wird nicht selten zum Schwarzfärben der Haare benutzt, indem das schwefelhaltige Fett derselben die Bildung von Schwefelblei veranlasst. Reines Wasser, mit Bleiglätte gekocht, löst etwas davon auf und wird dann an der Luft weisslich trübe durch Bildung von kohlensaurem Bleioxyd. Gypshaltiges Wasser löst nichts auf, wohl aber kochsalzhaltiges. Bleiglätte.

Wird gemahlene Glätte mit einer verdünnten Kochsalzlösung digerirt, so wird unter Bildung von Natronhydrat 7fach-basisches Chlorblei (PbCl 7PbO) erzeugt, welches geschmolzen zu einer blätterig-krystallinischen goldgelben Masse (Kasselergelb, Patentgelb, Turner's Gelb) erstarrt, und nach vorgängigem Mahlen als Malerfarbe benutzt wird. Durch Kali- und Natronlauge wird die Verbindung gelöst zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit, woraus Schwefelwasserstoff alles Blei als Schwefelblei niederschlägt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und giebt nach Uebersättigung mit verdünnter Salpetersäure mit Höllensteinlösung einen reichlichen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Das Kasselergelb ist auch in mässig verdünnter Salpetersäure löslich. Das sogenannte Neapelgelb dagegen, wesentlich aus antimonsaurem Bleioxyd bestehend, wird weder von Kalilauge, noch von Salpetersäure vollständig aufgenommen. Qualitativ geprüft wird es am schnellsten auf trockenem Wege durch Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre. Es wird zu Antimon-Blei reducirt, welches bei nachträglicher Behandlung mit officineller reiner Salpetersäure einen unlöslichen weissen Rückstand (oxydirtes Antimon) hinterlässt.

Man erkennt die Bleiglätte als solche leicht am äusseren Ansehen, der bedeutenden Schwere und dem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle, wo sie zu einem dunkelgelben Glase schmilzt, das mit der glühenden Kohle in Berührung mit Brausen zu einem Metallkorn reducirt wird, das erkaltet unter dem Hammer sich abplattet und dann in einem Reagircylinder mit offic. reiner Salpetersäure erwärmt sich löst ohne Spur unlöslichen weissen Rückstandes, welcher auf Zinn- oder Antimongehalt hinweisen würde. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der ohne erhebliches Aufbrausen erfolgenden Auflösung in erwärmter mit 6 Th. Wasser verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Starkes Aufbrausen verräth übermässige Kohlensäure; ein erheblicher unlöslicher Rückstand verräth fremde, in Salpetersäure unlösliche Einmengungen; sowie anderseits eine bläuliche oder grünliche Farbe der Auflösung auf Kupfer hinweist. Hinterlässt Salpetersäure einen mehr oder weniger braunen Rückstand, Deren Erkennung und Prüfung.

welcher beim Zusatz von wenig Kleesäure verschwindet, so ist die Glätte mennigehaltig, und würde zu Bleipflasterbereitung verwandt kein weisses Pflaster liefern (vgl. ferner: Erkennung und Prüfung der chemischen Präparate der deutschen Reichspharmakopöe u. s. w. 1873, S. 211 u. ff.).

## 2. Mennige.

(*Minium, Sandix, Plumbum hyperoxydatum rubrum.*)

Mennige.

§ 355. Mennige ist, wie bereits oben angeführt, eine Verbindung aus basischem Bleioxyd und Hyperoxyd, welche entsteht, wenn fein zertheiltes Bleioxyd (Massicot, gemahlene Bleiglätte) beim Zutritt der Luft in eigens dazu construirten Oefen (Mennigeöfen) erhitzt (gebrannt) wird, und zwar bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Bleioxyds noch nicht erreicht. Doch ist die Menge des hierbei absorbirten Sauerstoffs ($2-2\frac{1}{2}$ %) je nach der Höhe und der Dauer der Erhitzung nicht immer gleich, die Zusammensetzung der Mennige daher keine durchaus constante. Im Allgemeinen weicht aber dieselbe wenig von der Formel $Pb^3O^4$ oder richtiger $2PbO,PbO^2$ ab. Mit dem Namen Pariserroth (mehrentheils Eisenoxyd) wird zuweilen auch eine Mennige bezeichnet, welche in ähnlicher Weise, aber mit Anwendung von kohlensaurem Bleioxyd bereitet worden und noch eine erhebliche Menge Kohlensäure enthält.

Eigenschaften.

Die Mennige ist ein schweres Pulver von rother, etwas ins Gelbe spielender Farbe, wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an, geht in der Rothglühhitze durch Verlust von Sauerstoff wieder in basisches Oxyd über, löst sich in Salpetersäure unter Zersetzung und Hinterlassung von braunem Hyperoxyd ($PbO^2$), entwickelt mit Salzsäure Chlor, verhält sich auf der Kohle vor dem Löthrohre der Bleiglätte ähnlich.

Erkennung und Prüfung der Mennige.

Man erkennt die Mennige als solche leicht am äussern Ansehen, der Schwere und dem angegebenen Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre und gegen officinelle Salpetersäure. Um die Reinheit zu ermitteln, verdünnt man in einem Probircylinder etwas officinelle Salpetersäure mit gleich viel reinem Wasser, setzt etwas Oxalsäure zu und dann kleine Prisen von dem zu prüfenden Präparate unter gleichzeitigem gelinden Erwärmen — es muss unter Aufbrausen vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst werden (nämlich: $Pb^3O^4 + 3(NO^5$ in Wasser) $+ C^2O^3 = 2CO^2 + 3PbO\,NO^5$ in Wasser. — Wird zu einer Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Iodkaliumlösung Mennige zugefügt, so wird zwar Iod frei, aber keineswegs in einer dem Sauerstoffüberschusse entsprechenden Menge sondern es bleibt ein Theil davon in der Form von Bleioxyiodid dem schwefelsauren Bleioxyd beigemengt. Es ist daher die S. 607 beschriebene oxygenometrische Prüfung des Braunsteins für die gleiche Prüfung der Mennige nicht anwendbar. Dasselbe gilt auch von den chromsauren Bleifarben (vgl. a. a. O. S. 221).

## 3. Bleiweiss.

(*Cerussa, Plumbum hydrico-carbonicum.*)

Bleiweiss.

§ 356. Die unter dem Namen Bleiweiss allgemein bekannte Maler- und Anstreichfarbe, welche auch arzneilich und pharmaceutisch angewandt wird, ist eine Verbindung aus kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat

in abweichenden Verhältnissen je nach der Gewinnungsweise. Am häufigsten kommt die Verbindung $3 PbO 2 CO^2, HO$ oder $2 PbO CO^2, PbO HO$ vor. Es wird im Grossen dargestellt, entweder indem man spiralförmig gerollte Bleiplatten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen aussetzt (holländische Methode), oder indem man in eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd Kohlensäuregas leitet (französische Methode), oder endlich indem man fein gemahlene Glätte unter Zusatz von ungefähr 1 % Bleizucker mit Wasser zu einer feuchten Masse anrührt und dann in einem Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten Umrühren versehen ist, über diese Masse Kohlensäuregas leitet (englisches Verfahren). — Bei diesen sämmtlichen Proceduren spielt die Essigsäure eine wesentliche vermittelnde Rolle durch Bildung von basischem Salze, welches, durch die Kohlensäure zersetzt, sich immer von Neuem erzeugt, so lange als noch säurefreies Oxyd vorhanden ist, daher man auch in diesen Sorten Bleiweiss immer Spuren von überbasischem essigsauren Bleioxyd antrifft. Ameisensäure, welche mit Bleioxyd keine basische Verbindung eingeht, kann, wie Pelouze gezeigt hat, aus diesem Grunde auch die Essigsäure nicht vertreten.

Unter dem Mikroskope bieten diese Bleiweisssorten nichts Krystallinisches dar, sondern verhalten sich als Aggregate von höchst feinen amorphen Körnern. Dagegen ist der Niederschlag, welchen man durch Fällung einer verdünnten kalten Lösung eines Bleioxydsalzes, am besten salpetersaures Bleioxyd, mit einem kohlensauren Alkali erhält, krystallinisch, und zur Anwendung als Deckfarbe, ebenso auch zur Bereitung des Bleiweisspflasters nicht wohl geeignet. Derselbe besteht übrigens auch aus kohlensaurem Bleioxyd mit wechselnden Mengen Bleioxydhydrats, je nach der Verdünnung der angewandten Lösung und je nachdem kalt oder warm verfahren worden ist. Nur bei Anwendung von officinellem oder anderthalb-kohlensaurem Ammon oder zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron entsteht neutrales kohlensaures Bleioxyd ($PbO, CO^2$, mit dem natürlichen Weissbleierz in der Zusammensetzung identisch), wovon durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nichts gelöst wird, während bei der Fällung durch einfach-kohlensaures Alkali in Uebermaass die Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Blei zurückhält.

Es zeigt keine krystallinische Structur.

Neutrales kohlensaures Bleioxyd.

Im Handel kommt übrigens das Bleiweiss sehr häufig mit fremden weissen Substanzen, besonders Schwerspath, Gyps, Kreide und wohl auch schwefelsaurem Bleioxyd versetzt vor, daher auch die grossen Preisunterschiede und die verschiedenen speciellen Benennungen (z. B. Kremserweiss, Venetianerweiss, Hamburgerweiss, Holländerweiss). Solche Bleiweisse sind zu pharmaceutischen Zwecken durchaus unbrauchbar.

---

Man erkennt das Bleiweiss als solches am schnellsten an seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle: zunächst wird es gelb, schmilzt, wird, mit der glühenden Kohle in Berührung kommend, zu Metallkörnern reducirt, und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge. Nach dem Erkalten sind die Metallkörner weich, lassen sich schneiden und platt schlagen. — Stark mit Erdsalzen versetztes Bleiweiss schmilzt vor dem Löthrohre nur schwierig oder gar nicht, liefert nur bei Zusatz von kohlensaurem Natron zu der Probe deutlich wahrnehmbare Metallkörner. Bei gänzlicher Abwesenheit von bleiischen Substanzen fehlt der gelbe Anflug. — Auf nassem Wege ergiebt sich die Aechtheit und Reinheit aus der vollständigen Löslichkeit sowohl in verdünnter officineller

Erkennung und Prüfung des Bleiweisses.

Salpetersäure (Schwerspath, Gyps, schwefelsaures Bleioxyd bleiben zurück), als auch in Aetzkalilauge oder Aetznatronlauge (Schwerspath, Gyps, Kreide werden nicht gelöst). Beide Lösungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Die vorgängig mit Wasser stark verdünnte und dann durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällte salpetersaure Lösung darf nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei durch kohlensaures Natron in Ueberschuss keine weitere Fällung erleiden. (Vgl. a. a. O. S. 110.)

## 4. Essigsaures Bleioxyd.

§ 357. Das essigsaure Bleioxyd ist in zwei verschiedenen Zuständen officinell, nämlich als krystallisirtes neutrales und als flüssiges basisches Salz.

Bleizucker.

1. Das krystallisirte neutrale essigsaure Bleioxyd (*Plumbum aceticum*, *Acetas plumbicus*, *Saccharum Saturni*, Bleizucker) = $PbO\,\overline{A}c\,3\,HO$ = 189,5, oder $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$ = 379, wird in eigenen Fabriken im Grossen dargestellt durch Behandlung von Bleiglätte mit destillirtem Essig. Es kommt gegenwärtig im Handel in ausgezeichneter Reinheit vor, daher eine weitere Reinigung in pharmaceutischen Laboratorien unnöthig und auch in vielen Beziehungen nicht rathsam ist.

Das reine essigsaure Bleioxyd bildet farblose wasserhelle Tafeln, Säulen oder Nadeln (2- und 1gliedrig), welche in 100 Th. 58,95 Bleioxyd, 26,84 Essigsäure und 14,21 Wasser enthalten, in trockener Luft oberflächlich verwittern, dabei Wasser und etwas Essigsäure verlieren und Kohlensäure aufnehmen, so dass das Salz dann mit Wasser keine ganz klare Lösung liefert. Bei $75\frac{1}{2}^0$ C. schmelzen die Krystalle im Krystallisationswasser, welches bei allmälig bis $100^0$ C. gesteigerter Erwärmung endlich vollständig entweicht. Die Krystalle lösen sich in 2 Th. kaltem, in gleichviel Wasser von $40^0$ C. und in dem halben Gewichte kochendem Wasser. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie sind auch in Weingeist löslich, doch weit weniger als in Wasser, daher eine concentrirte wässerige Lösung durch starken Weingeist gefällt wird. Von Aether werden sie nicht gelöst. Die verdünnte wässerige Lösung nimmt in Berührung mit der Luft Kohlensäure auf und wird trübe; durchströmendes Kohlensäuregas wirkt noch viel kräftiger — es fällt viel kohlensaures Bleioxyd nieder und Essigsäure wird frei. Die Zersetzung ist um so bedeutender, je verdünnter die Lösung.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt den Bleizucker als solchen zunächst an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs: es schmilzt, giebt entzündliche Dämpfe und endlich Metallkörner, welche nach dem Erkalten weich sind. In einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, entweichen durch den Geruch leicht erkenntliche Essigsäuredämpfe, und es entsteht ein dicker weisser Brei, welcher beim Aufgiessen von Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der Farblosigkeit der Krystalle (ein Stich ins Bläuliche deutet auf Kupfergehalt), der Leichtlöslichkeit in der dreifachen Menge reinen Wassers zu einer Flüssigkeit, welche mehrentheils wohl etwas weisslichtrübe erscheint, beim Zusatze einiger Tropfen conc. Essigs aber vollständig klar wird, auch beim Eintröpfeln in Weingeist keine Trübung veranlasst, schliesslich auch an der vollständigen Ausfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Behufs der Ausführung dieser letzten Prüfung löst man in einem Kölbchen etwa 1 Grm. von dem Präparate in 30 K.-C. Wasser auf, setzt

etwas officinelle reine Salzsäure zu (höchstens ebenfalls 1 Grm.). schüttelt um, filtrirt, lässt in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas so lange einströmen, bis nach starkem Schütteln der Geruch desselben noch wahrgenommen werden kann, und filtrirt abermals — das Filtrat darf beim Zusatz von aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction und Erwärmen keine weitere Fällung erleiden, muss überhaupt ohne Rückstand verdunstbar sein. Gegenfalls sind anderweitige durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung nicht fällbare Basen vorhanden (z. B. Kalk, Baryt, Natron).

2. Das flüssige basische essigsaure Bleioxyd, *Liquor Plumbi subacetici Ph. Germ.*, *Plumbum aceticum basicum solutum Ph. Austr.*, allgemein unter dem Namen Bleiessig, *Acetum Plumbi s. plumbicum s. saturninum*, bekannt, auch Bleiextract, *Extractum Saturni*, genannt, wird durch Digestion einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit gemahlener möglichst kohlensäurefreier Bleiglätte (nach *Ph. Germ.* wie 3 : 1, nach *Ph. Austr.* wie 2 : 1) gewonnen. Bleiessig.

Man verfährt hierbei am besten auf die Weise, dass man zunächst in einem Porcellanmörser den Bleizucker fein zerreibt, dann mit der gemahlenen Glätte vermischt, die Mischung hierauf in das Ansetzgefäss einträgt und soviel Wasser zufügt, als erforderlich, um die Mischung in einen dünnen Brei zu verwandeln. Man verstopft das Gefäss gut, stellt es an einen warmen Ort und schüttelt von Zeit zu Zeit gut um. Nach mehreren Tagen fügt man das übrige Wasser zu, lässt absetzen und giesst dann die klare Flüssigkeit vorsichtig in das Vorrathsgefäss ab. In das Ansetzgefäss bringt man von Neuem eine gleiche Mischung ein, kann aber sogleich die ganze Wassermenge zufügen, verschliesst das Gefäss gut, stellt es unmittelbar an seinen Platz, schüttelt es zuweilig um und giesst erst ab, sobald das Vorrathsgefäss leer oder fast leer geworden. Das Abfiltriren und die vollständige Entleerung des Bodensatzes geschieht erst, wenn die Menge des letztern sich ziemlich angehäuft hat, und es wird das hierbei in dem Filter Zurückgebliebene entweder weggeschüttet, kann aber auch durch Behandeln mit Salpetersäure zur Gewinnung von salpetersaurem Bleioxyd benutzt werden.

Das in der Flüssigkeit, dem Bleiessig, enthaltene Bleisalz ist im Wesentlichen ein Gemenge aus anderthalbfach- und zweifach-basischem essigsauren Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen, je nach den relativen Quantitäten, in welchen beide Materialien genommen werden, da in dieser Beziehung, wie schon oben angedeutet, die Vorschriften der Pharmakopöen von einander abweichen. Der Bleiessig reagirt gegen Pflanzenfarben alkalisch (die Bleizuckerlösung reagirt sauer) und fällt nicht allein alle vegetabilischen Auszüge, welche schon vom neutralen Salze gefällt werden, sondern auch noch mehrere andere, welche durch letzteres keine Veränderung erleiden, so die Aufgüsse von Leinsamen, Eibischwurzel, arabischem Gummi u. a. In Berührung mit der Luft nimmt Bleiessig, noch viel merklicher als Bleizuckerlösung, Kohlensäure auf und wird trübe. Dasselbe findet ebenfalls beim Verdünnen mit destillirtem Wasser statt, in Folge des nie fehlenden Kohlensäuregehaltes dieses letztern und der Ausscheidung von etwas sechsfach-basischem Salze. Diese trübe Mischung ist unter dem Namen Bleiwasser, Goulard'sches Wasser (nach dem Wundarzte Goulard) bekannt. Wird zur Verdünnung nicht destillirtes, sondern gemeines Wasser angewandt, so ist die Trübung noch viel stärker, in Folge des Gehalts solchen Wassers an Salzen, welche das essigsaure Bleioxyd unter Erzeugung unlöslicher Bleisalze zersetzen, so besonders Schwefelsäure- und Kohlensäuresalze. Bleiwasser.

Das oben erwähnte anderthalbfach-basische oder zweidrittel-essigsaure Bleioxyd = $3PbO,2\bar{A}c$ oder $(C^2H^3O^2)^4Pb^3O$ wird wasserleer erhalten, wenn vollkommen entwässertes normales essigsaures Bleioxyd in einer Retorte, einem Porcellangefässe oder auch emaillirtem eisernen Gefässe im Oel- oder Chlorzinkbade allmälig und gleichmässig bis auf 280° C., wo es in Fluss kommt, und dann ein wenig höher erhitzt und dabei erhalten wird, bis die Flüssigkeit plötzlich zu einer porösen weissen Masse erstarrt. Diese letztere ist die genannte Verbindung, deren Entstehung darauf beruht, dass bei der angegebenen Temperatur von 3 Aeq. wasserleerem normalen Salz 1 Aeq. Säure unter Aufschäumen in der Form von Kohlensäure und Aceton entweicht, nämlich: $3(PbO,C^4H^3O^3) = CO^2 + C^3H^3O + (3PbO2C^4H^3O^3)$. Dieses basische Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus solcher Lösung in wasserhaltigen perlmutterglänzenden blätterigen Krystallen aus. Es ist auch in Weingeist löslich und zwar noch in reicherem Maasse als Bleizucker.

## 5. Chlorblei.

$PbCl = 139$ oder $PbCl^2 = 278$.

(*Plumbum chloratum, Plumbum muriaticum, Chloretum plumbicum.*)

Chlorblei. § 358. Blei verbindet sich mit Chlor nur in einem Verhältnisse, welches dem basischen Bleioxyd entspricht und am zweckmässigsten durch Fällung folgendermaassen bereitet wird.

20 Theile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) werden in der dreifachen Menge heissen destillirten Wassers gelöst und zu dieser Lösung 15 Theile officinelle Salzsäure von 25 % Säuregehalt zugemischt (Kochsalz- und Salmiaklösung fällen den Bleizucker nur unvollständig, es bleibt eine nicht unerhebliche Menge Chlorblei in dem entstandenen Salz gelöst). Man lässt das Gemisch eine Zeit lang stehen, sammelt den Niederschlag in einem Filter oder, bei grösseren Mengen, auf einem Seihetuche, süsst einige Male mit kaltem destillirten Wasser aus und lässt dann auf einer Thonplatte trocken werden. Die abgeflossene saure Flüssigkeit liefert durch Destillation reine wässerige Essigsäure, da die Salzsäure in einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge augewandt wurde.

Das in vorhergehender Weise gewonnene Chlorblei stellt ein schweres weisses krystallinisches Pulver dar, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Erkalten zu einer weissen durchscheinenden leicht zerspringenden Masse, früher Hornblei (*Plumbum cornutum*) genannt; stärker erhitzt, raucht es stark und verdampft unzersetzt, lässt sich daher beim Erhitzen für sich allein auf der Kohle mittelst des Löthrohrs schwierig reduciren, leicht aber bei vorgängigem Zusatze von kohlensaurem Natron. Es ist in 30 Th. siedenden Wassers löslich, bedarf aber von kaltem viel mehr (135 Th.), scheidet sich daher beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung grösstentheils in Gestalt von langen flachen Krystallnadeln aus. Ein Zusatz von Chlorcalcium und ebenso von Salzsäure zum Wasser vermindert die Löslichkeit noch mehr, dagegen wird es von concentrirter Säure in grösserer Menge aufgenommen. In starkem Weingeist ist es wenig, in sogenanntem absoluten Alkohol fast gar nicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt im Uebrigen gegen Reagentien das Verhalten einer Bleioxydsalzlösung. Aetzammoniak bringt darin einen weissen Niederschlag von basischem Chlorblei (Bleioxychlorid) = $PbCl\,3\,PbO\,4\,HO$ hervor. Die Lösung in Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, sofort aber beim Verdünnen der Mischung mit Wasser oder durch Schwefelwasserstoffwasser

in grösserer Menge. Eine salmiakhaltige wässerige Lösung von Chlorblei bleibt wohl zuweilen beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure ungetrübt, was bei der Prüfung einer salzsauren Flüssigkeit auf Blei mittelst verdünnter Schwefelsäure nicht ausser Acht gelassen werden darf.

## 6. Iodblei.



$PbI = 230{,}5$ oder $PbI^2 = 461$.

(*Plumbum iodatum, Iodetum plumbicum.*)

§ 359. Blei geht mit Iod nur eine dem basischen Bleioxyd entsprechende Verbindung ein, welche man, da sie in Wasser wenig löslich ist, am besten durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mittelst Iodkalium bereitet. Bleizuckerlösung kann man nicht wohl anwenden, weil dann demselben leicht basisches Iodblei beigemischt sein kann, es sei denn dass man dieselbe vorgängig mit Essigsäure stark angesäuert. Iodblei.

Man löst 1 Th. krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd in der 20fachen Menge heissen Wassers, oder, in Ermangelung dieses Salzes, man verdünnt in einem Digerirkolben $1\frac{1}{3}$ Th. reine officinelle Salpetersäure mit der doppelten Menge reinen Wassers, fügt dazu ebensoviel mit Wasser zu einer Milch fein zerriebenes reines Bleiweiss, lässt eine Zeit lang in warmer Digestion stehen, filtrirt dann und süsst Kolben und Filter wiederholt mit heissem reinen Wasser aus, bis das Gewicht des Filtrats etwa 20 Theile beträgt. In die eine oder die andere Bleisalzlösung giesst man nun unter Umschütteln die Lösung von 1 Th. Iodkalium in gleich viel oder mehr destillirtem Wasser. Es entsteht salpetersaures Kali, welches gelöst bleibt, und Iodblei, welches als gelbes Pulver sich ausscheidet (nämlich: $PbONO^5 + KI$ in Wasser $= KONO^5 + PbI$). Nach völligem Erkalten sammelt man den Niederschlag in einem Filter, süsst mit kaltem Wasser aus und lässt auf einem Dachziegel trocken werden.

Das gefällte Iodblei ist ein schön hellgelbes Pulver, in 100 Th. aus 45 Blei und 55 Iod bestehend, wird beim Erhitzen dunkler und schmilzt unter Abgabe von Iod endlich zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt, sublimirt aber nicht. Es ist in 200 Th. siedendem Wasser löslich, beim Erkalten der Lösung scheiden sich nahehin $\frac{9}{10}$ vom Aufgelösten aus in glänzenden gelben biegsamen krystallinischen Blättchen, welche sechsseitige Tafeln darstellen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, wird durch verdünnte Schwefelsäure weiss getrübt, durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser bräunlich gefärbt, bei weiterem Zusatze wieder farblos. Chloroform mit der bräunlichen Mischung geschüttelt nimmt daraus Iod auf und färbt sich schön carmoisinroth. In einem Uebermaasse von einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron ist Iodblei zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, ebenso in Aetzkalilauge; beide Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Verdünnte Iodkaliumlösung löst Iodblei nicht auf, wohl aber concentrirte; beim Verdünnen letzterer Lösung mit Wasser, wird es zum grössten Theile wieder abgeschieden. Durch Aetzammoniak wird es in unlösliches weisses ammoniakalisches Bleiiodid übergeführt. Mit Bleioxyd vereinigt sich Iodblei auf mittelbarem Wege in verschiedenen Verhältnissen zu verschiedenfarbigen Oxyiodiden.

## 51. Wismuth.

Bi = 210.

(*Bismuthum. Marcasita.*)

Wismuth.

§ 360. Das Wismuth ist schon lange bekannt, doch wurde es in früheren Zeiten häufig mit anderen Metallen (Zinn, Blei, Antimon) verwechselt, wie denn auch der noch gegenwärtig für dasselbe gebräuchliche Name *Marcasita* ehemals sehr verschiedenen Substanzen von metallischem Ansehen gegeben wurde. Es findet sich nicht besonders häufig vor, doch meistens gediegen, seltener vererzt, nämlich durch Sauerstoff im Wismuthocker, durch Schwefel im Wismuthglanz und mehreren Schwefelmetallen zweiter Ordnung, als im Nickelwismuthglanz, Kupferwismutherz, Nickelerz und Wismuthbleierz, endlich auch durch Tellur im Tellurwismutherz. Das meiste im Handel vorkommende Wismuth wird aber in Sachsen durch Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus der Gangart ausgebracht. Auch bei der Smaltebereitung mit Anwendung von wismuthhaltigen Kobalterzen wird Wismuth als Nebenproduct gewonnen.

Reinigung des Wismuths.

Das Wismuth des Handels ist übrigens selten chemisch rein, sondern mehrentheils durch kleine Mengen fremder Metalle (Kupfer, Arsen, Eisen, Nickel) und Schwefel verunreinigt. Die Reinigung geschieht am zweckmässigsten durch Umschmelzen mit einem Gemisch aus Salpeter und Kochsalz. Durch den Salpeter werden die leichter oxydirbaren Einmengungen oxydirt und gehen dann in die alkalische salzige Schlacke über. Das Kochsalz hat vorzugsweise die Vermehrung der Berührungspunkte zum Zwecke. Man verwandelt zu diesem Behufe das zu reinigende Metall in Pulver, mischt dieses mit 1/4 seines Gewichtes eines Gemisches aus gleichviel salpetersaurem Kali und wasserleerem Kochsalz und trägt die vorher etwas erwärmte Mischung löffelweise in einen zwischen Kohlen bis nahe zum Glühen erhitzten Tiegel ein. Sobald Alles eingetragen und das Ganze im Fluss sich befindet, taucht man eine vorher stark erwärmte lange irdene Pfeife mit starkem Stiele mit dem Kopfe in die Flüssigkeit und sucht mittelst derselben die Gemengtheile in möglichst vervielfältigte wechselseitige Berührung zu bringen und so die Oxydation der fremden Einmengungen und deren Uebergang in die alkalische und salzige Schlacke zu veranlassen. Man lässt nach einiger Zeit das Ganze in dem Tiegel erkalten, zerschlägt dann den Tiegel und trennt das Metall von der aufliegenden Salzmasse, oder man giesst den Tiegel in einen bereitstehenden eisernen Mörser oder Giesspuckel aus.

Eigenschaften des reinen Wismuths.

Das Wismuth hat eine charakteristische röthlichweisse Farbe, erscheint auch sehr häufig oberflächlich schön farbig angelaufen, von einem zarten Ueberzuge von Wismuthsuboxyd herrührend, was jedoch bei reinem Wismuth selten der Fall ist; es ist stark glänzend, zeigt ein ausgezeichnet krystallinisch-blätteriges Gefüge, krystallisirt überhaupt sehr leicht in stumpfen Rhomboëdern mit trichterförmigen Vertiefungen und treppenförmigen Begrenzungen, ist spröde und leicht pulverisirbar, besitzt ein spec. Gew. = 9,7 bis 9,8, schmilzt bei $264^0$ C. und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, den Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Zinns und des Bleis, bedeutend zu erniedrigen, daher seine Anwendung zu den sogenannten leichtflüssigen Metallgemischen (z. B. Newton's Metall: 8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn schmilzt bei $94\frac{1}{2}^0$ C., Rose's Metall: 5 Wismuth, 3 Blei und 2 Zinn schmilzt bei $91\frac{2}{3}^0$ C. und bei Zusatz von 2 Quecksilber bei $55^0$ C.; Wood's Metall: 15 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn

und 3 Cadmium schmilzt bei 70° C.). Flüssiges Wismuth zeigt beim Erstarren ein ähnliches Verhalten wie Wasser, es dehnt sich aus, ebenso auch die eben genannten Legirungen. Durch diese Eigenthümlichkeiten, niedrigen Schmelzpunkt und Ausdehnung beim Erstarren, wird die nützliche Anwendung dieser Legierungen zur Anfertigung von Clichés, Stereotypplatten u. s. w. bedingt.

In schwacher Weissglühhitze kommt das Wismuth ins Sieden und liefert bei Luftabschluss Dämpfe, welche zu Blättchen erstarren, bei Luftzutritt aber sich entzünden und mit bläulicher Flamme zu gelbem Oxyd verbrennen; es zersetzt weder kaltes, noch siedendes, noch auch säurehaltiges Wasser, wohl aber, wenn man in Weissglühhitze Wasserdämpfe darüber strömen lässt. Am kräftigsten wird es durch Salpetersäure oxydirt, welche dadurch zum Theil zu Stickoxyd reducirt wird, während das gebildete Metalloxyd mit einem andern Theil unverändert gebliebener Salpetersäure zu aufgelöst bleibendem salpetersauren Wismuthoxyd sich vereinigt, woraus durch Auflösung von chlorfreiem Aetzkali oder Aetznatron weisses Wismuthoxydhydrat ausgefällt wird, das bei gelinder Erhitzung in blassgelbes Wismuthoxyd übergeht.

**Prüfung käuflichen Wismuths.**

Behufs Feststellung der mehr oder weniger guten Beschaffenheit eines käuflichen Metalles verfährt man folgendermaassen.

Man giebt in ein Setzkölbchen 30 Grm. offic. reiner Salpetersäure, trägt allmälig 5 Grm. von dem fein zerriebenen fraglichen Metall ein und erwärmt, nachdem alles Metall verschwunden, noch eine kurze Weile im Wasserbade. Die Flüssigkeit erscheint nun vollkommen farblos und klar — ein weisser Absatz würde auf einen Zinn- oder Antimongehalt hinweisen.

Man stellt in letzterem Falle das Kölbchen in geneigte Lage, lässt absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit in ein Becherglas ab und giebt dazu 60 Grm. offic. verdünnte reine Schwefelsäure — die Mischung erscheint bei Abwesenheit von Blei vollkommen klar, gegenfalls weisslich trübe.

Man lässt in solchem Falle wiederum absetzen, giesst in ein anderes Becherglas klar ab und lässt im Sandbade verdunsten. Man übergiesst den Rückstand abermals mit derselben Menge verdünnter Schwefelsäure, giebt ein erbsengrosses Stückchen schwefeligsaures Natron hinzu, lässt abermals verdunsten, nimmt den Rückstand mit 25—30 Grm. offic. reiner Salzsäure auf, giesst das Ganze in ein Destillirkölbchen, destillirt innerhalb des Drahtnetzes (vgl. Fig. 107) nahehin die Hälfte der Flüssigkeit ab und vermischt das Destillat mit dem doppelten Volum klaren Schwefelwasserstaffwassers — eine gelbe Trübung und sich allmälig einstellender gleicher Niederschlag verräth Arsengehalt.

Man giebt zu dem Rückstande im Destillirkolben unter Umschütteln Aetzammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction und darauf das Ganze auf ein Filter — das Filtrat ist bei Abwesenheit von Kupfer und Nickel farblos, gegenfalls mehr oder weniger bläulich gefärbt.

**Verhalten der Wismuthsalze gegen Reagentien.**

§ 361. Das Wismuthoxyd, $BiO^3 = 234$ oder $Bi^2O^3 = 468$ ($O = 16$), ist dreisäuerig, d. h. nimmt in seinen Normalverbindungen mit einbasischen Säuren 3 Aeq. von diesen letztern auf; es bildet die Grundlage der Wismuthsauerstoffsalze, *Sales bismuthici*, welche bei ungefärbter Säure farblos sind, beim Glühen die Säure abgeben, wenn diese leicht verflüchtigbar ist, unter Zurücklassung von Wismuthoxyd, wofern die Säure oder deren Zersetzungsproducte dabei nicht reducirend wirken. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, liefern sie ein oder mehrere nach dem Erkalten spröde Metallkörner, während die Kohle sich mit einem Anfluge von Wismuthoxyd beschlägt, der warm dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citrongelb und in dünnen Lagen bläulich-

Verhalten der Wismuthsalze gegen Reagentien.

weiss erscheint. Wird dieser Beschlag mit der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er, ohne die äussere Flamme zu färben, wodurch er sich von dem Bleioxydbeschlag unterscheidet, welcher unter solchen Verhältnissen einen azurblauen Schimmer zeigt. Die Wismuthsalze, ebenso auch die concentrirte salpetersaure Wismuthoxydlösung, welche nicht ein grosses Uebermaass von freier Säure enthält, werden durch Wasser zersetzt, das Wasser nimmt freie Säure auf, worin etwas von dem Salze gelöst ist, während ein basisches Salz zurückbleibt, welches die Mischung milchig macht. Eine allzu grosse Menge Wasser muss aber hierbei vermieden werden, gegenfalls unter Umständen das basische Salz sich vollständig oder fast vollständig löst. Aufgelöste Weinsäure hebt die Trübung nicht auf (Unterschied vom Antimon), doch kann bei nachherigem Zusatz von Kali- oder Natronlösung die trübe weinsaure Mischung wieder klar werden. Fügt man zu der durch Wasser weiss getrübten Wismuthoxydlösung allmälig officinelle Salzsäure tropfenweis hinzu, so verschwindet die Trübung, erscheint aber sehr reichlich wieder, wenn die klare salzsaure Flüssigkeit mit einer grossen Menge reinen Wassers vermischt wird; abermaliger Zusatz von Salzsäure hebt die Trübung auf, abermaliges Verdünnen mit vielem Wasser ruft sie wieder hervor. Dieses Verhalten ist für die Wismuthsalze ganz besonders charakteristisch. — Enthält eine Wismuthoxydlösung einen so bedeutenden Ueberschuss an Salpetersäure, dass beim allmäligen Zusatz von Wasser keine Trübung eintritt, so findet doch eine solche statt, wenn zu der stark verdünnten klaren Flüssigkeit ein wenig Kochsalzlösung oder auch sehr wenig Chlorwasserstoffsäure zugefügt wird. Der Niederschlag, basisches Chlorwismuth = $BiCl^3 2BiO^3$, ist, wie schon oben erwähnt, in einem Uebermaass von Kochsalzlösung und ebenso von Salzsäure löslich. Wird eine Auflösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure zur Trockene verdunstet, der Rückstand dann mit starker Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und die also gewonnene Lösung von Chlorwismuth mit starkem Weingeist versetzt, so entsteht keine Ausscheidung von Chlorwismuth, welches in Weingeist löslich ist (Unterschied vom Blei). Weder eine verdünnte, noch eine concentrirte Lösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure wird durch Schwefelsäure getrübt (weiterer Unterschied vom Blei), wohl aber durch officinelle Phosphorsäure. — Schwefelwasserstoff veranlasst sowohl in sauren als auch in alkalischen Wismuthlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, welches in Schwefelammonium (Unterschied vom Schwefel-Arsen, -Zinn und -Antimon) und in einer Lösung von Kalium-Sulfhydrat unlöslich ist (Unterschied vom Schwefelquecksilber), ebenso in einer Lösung von Cyankalium; löslich dagegen durch erwärmte mässig concentrirte Salpetersäure (weiterer Unterschied vom Schwefelquecksilber), zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelsäure nicht getrübt wird (Unterschied vom Blei). — Die Wismuthlösung wird ferner gefällt durch eine Auflösung von Aetzkali; der weisse Niederschlag, Wismuthoxydhydrat, wird durch einen Ueberschuss der Kalilösung weder vor (weiterer Unterschied vom Blei), noch bei nachherigem Zusatze von Blausäure (Unterschied von Cadmium) gelöst. Wird aber zu der verdünnten alkalischen Mischung etwas Trauben- oder Milchzucker zugesetzt und das Ganze eine Zeit lang im Wasserbade digerirt, so wird das Wismuthoxyd zu Metall reducirt, das als schwarzes Pulver sich am Boden des Gefässes ansammelt, während die darüber stehende Flüssigkeit braun gefärbt erscheint. — Durch Ammoniak wird in Wismuthlösungen ebenfalls ein weisser Niederschlag bewirkt, welcher in überschüssigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak unlöslich ist (weiterer Unterschied vom Cadmium). — Aufgelöstes chromsaures Kali veranlasst in salpetersaurer Wismuthoxydlösung einen gelben Niederschlag, basisch-chromsaures Wismuthoxyd = $BiO^3 CrO^3$ (Unterschied vom Cadmium, welches nicht gefällt wird), welches durch Kalilösung (Unterschied vom Blei) und bei vorhandenem Uebermaass an chromsaurem Kali nicht durch verdünnte Salpetersäure (Unterschied vom Baryt) gelöst wird. — Jodkalium erzeugt in Wismuthlösung einen braunen Niederschlag, welcher von einem Ueberschusse des verdünnten Fällungsmittels aufgenommen wird. — Zink, Zinn, Cadmium, Blei, Eisen, Kupfer schlagen das Wismuth aus seinen Lösungen metallisch nieder, wogegen Quecksilber, Silber, Gold und Platin aus Lösungen durch metallisches Wismuth ausgefällt werden. — Das Wismuthoxyd und an dessen Stelle auch das basische salpetersaure Salz werden zur Bereitung von Flüssen für die Glasmalerei und zum Auftragen des Goldes beim Vergolden von Porcellan benutzt.

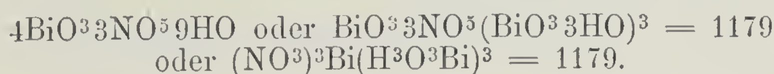
**Anderweitige Wismuthoxyde.**

Ausser dem Wismuthoxyd ist noch ein Wismuthoxydul, BiO, beim Eintragen eines Gemisches aus Chlorwismuth und Zinnchlorür in überschüssige Kalilauge als schwarzgraues krystallinisches Pulver sich ausscheidend, und eine Wismuthsäure (Wismuthhyperoxyd) = $BiO^5$ oder $Bi^2O^5$ (O = 16) bekannt. Letztere entsteht, wenn eine Lösung von Wismuthoxyd in Salpetersäure mit überschüssiger Kalilauge versetzt und dann Chlorgas eingeleitet wird; es ist ein dunkelrothes Pulver. Sie liefert mit Wismuthoxyd in verschiedenen Verhältnissen verbunden verschiedene intermediäre Oxyde zweiter Ordnung.

Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschicht in der Form von Wismuthoxyd ($BiO^3$ = 232), oder von basisch-chromsauren Wismuthoxyd ($BiO^3 2CrO^3$ = 334,48), oder als metallisches Wismuth nach geschehener Reduction mittelst Traubenzucker und Alkali.

Pharmaceutisch wichtig sind:

## 1. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

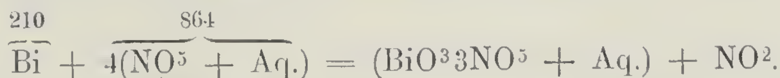


$$4BiO^3 3NO^5 9HO \text{ oder } BiO^3 3NO^5 (BiO^3 3HO)^3 = 1179$$
$$\text{oder } (NO^3)^3 Bi (H^3O^3Bi)^3 = 1179.$$

(*Bismuthum oxydatum nitricum praecipitatum. Bismuthum hydrico-nitricum. Bismuthum subnitricum. Magisterium Bismuthi.*)

**Wismuth und Salpetersäure.**

§ 362. Man giebt in eine passende Porcellanmensur 3½ Th. reine offic. Salpetersäure, stellt einen durchlöcherten porcellanenen Trichter von solcher Weite und Tiefe in die Mensur, dass dessen Spitze 3—4 Zoll in die Säure taucht, schüttet hierauf 1 Th. Wismuthmetall in groben Stücken in den Trichter und lässt das Ganze an einem Orte, wo die auftretenden salpeterigsauren Dämpfe nicht lästig fallen, bis zur fast vollständigen Auflösung des Metalls stehen, d. h. so lang als sich noch eine Einwirkung kund giebt. Die Auflösung selbst geht vor sich, indem das Metall auf Kosten eines Viertels der angewandten Salpetersäure sich in Oxyd verwandelt, das von der übrigen Säure als normales salpetersaueres Wismuthoxyd gelöst wird, welche Lösung als specifisch schwerer fortdauernd zu Boden sinkt, während jener Antheil Säure, der die Oxydation des Metalls bewirkt hat, dadurch zu Stickoxyd reducirt worden, das in die Luft entweicht, wo es sich durch Sauerstoffaufnahme in Untersalpetersäure umwandelt, nämlich:



$$\overbrace{Bi}^{210} + \overbrace{4(NO^5 + Aq.)}^{864} = (BiO^3 3NO^5 + Aq.) + NO^2.$$

Sobald alle Einwirkung aufgehört, wird der Trichter abgehoben, abtropfen gelassen, das rückständige Metall auf eine Ziegelplatte geschüttelt, getrocknet und bei einer neuen Operation verwendet. — Bei Verarbeitung geringer Mengen von Wismuth, z. B. 50—100 Grm., wägt man die Salpetersäure in einem geräumigen Setzkolben ab, und trägt das gepulverte Metall allmälig ein. Durch anfängliches gelindes Erwärmen kann die Einwirkung eingeleitet werden, welche sehr bald stürmisch vor sich geht, daher das spätere Eintragen des Metallpulvers behutsam geschehen muss. Aber auch hier ist es gut, das Metall in kleinem Ueberschusse zu verwenden, um unter allen Umständen ein arsenfreies Präparat zu gewinnen.

**Normales salpetersaures Wismuthoxyd**

Man verdünnt hierauf die Lösung mit reinem Wasser, welches man in kleinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln zusetzt, bis die hierbei sofort entstehende weisse Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet, stellt die trübe Flüssigkeit unter zuweiligem Umschütteln durch einige Tage bei Seite, lässt dann absetzen, giesst in eine tarirte Porcellanschaale klar ab und filtrirt den letzten Antheil durch Fliesspapier oder ein wenig Schiessbaumwolle, womit man den Filtrirtrichter lose verstopft. Die klare Flüssigkeit lässt man in der unbedeckten Porcellanschaale im Sandbade nach vorgängigem Zusatze von ¼ (oder etwas mehr) Salpetersäure, als ursprüglich genommen worden, um die Ab-

scheidung basischen Salzes während des Verdunstens zu verhindern, sich so weit concentriren, bis die Flüssigkeit nur etwa noch das Dreifache oder etwas darüber vom aufgelösten Wismuth beträgt, und darauf durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle, welche etwa das Doppelte vom verbrauchten Metalle betragen, sind wasserhaltiges normales salpetersaures Wismuthoxyd = $BiO^3 3NO^5 9HO$ oder $(NO^3)^3Bi + 4\frac{1}{2}H^2O$ = 477. Sie werden in einen Trichter gethan, nach Abfluss der Mutterlauge mit wenigem salpetersäurehaltigen Wasser abgespült und ein Theil davon behufs gelegentlicher anderweitiger Verwendung (vgl. § 363 u. 364) auf einem Porcellanteller an einen trockenen 25—30° C. warmen Ort zum Abtrocknen hingestellt, darauf in einem mit Glasstöpsel versehenen weitmündigen Glase aufbewahrt, und letzteres mit der Signatur *Bismuthum nitricum crystallisatum normale* bezeichnet. — Zu gegenwärtigem Zwecke werden die abgespülten Krystalle unmittelbar in einem Porcellanmörser mit Ausguss mit dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers zu einem gleichmässigen Brei zerrieben, und dieser wird in ein Porcellangefäss oder grossen Setzkolben, worin die zwanzigfache Menge vom Gewichte der Krystalle heisses reines Wasser enthalten ist, unter Umrühren oder Umschütteln eingetragen. Man lässt den fein krystallinischschuppigen, blendendweissen Niederschlag absetzen (was sehr schnell stattfindet), giesst die überstehende klare saure Flüssigkeit so vollständig als möglich in ein anderes Gefäss über, übergiesst den Bodensatz von Neuem mit etwa dem 6—8fachen Volum einer Lösung von 1 Th. reinem salpetersaurem Ammon in 500 Th. reinem Wasser*), schüttelt um, giesst endlich das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand (bei kleinen Mengen in ein doppeltes Filter aus weissem Fliesspapier), lässt abtropfen, übergiesst noch einige Male mit derselben Lösung und zuletzt, nach dem Abtropfen dieser letztern, mit wenigem reinem Wasser. Man vertheilt endlich den ausgesüssten Niederschlag auf unglasirte Thonplatten und lässt ihn in mässiger Wärme vollkommen trocken werden.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Das Auswaschen des Niederschlages mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammon ist zuerst von Dr. J. Löwe empfohlen worden und gründet sich auf die von demselben gemachte Beobachtung, dass das betreffende basische salpetersaure Wismuthoxyd durch dieses Salz weder aufgelöst noch zersetzt wird. Derselbe hat ausserdem noch gefunden, dass, wenn man das normale salpetersaure Salz ($BiO^3 3NO^5 9HO$) in einer Porcellanschaale mit heissem Wasser versetzt, die ungetrennte Mischung im Wasserbade zur Trocke verdunstet, den Rückstand von Neuem mit Wasser übergiesst, abermals verdunstet und dies noch 2—3mal wiederholt, bis der im Wasserbade getrocknete Rückstand nicht die geringste Menge von freier Säure mehr durch den Geruch erkennen lässt, man endlich eine Salzmasse von schöner weisser Farbe, lockerer Beschaffenheit und deutlich krystallinischer Structur erhält, welche in der Zusammensetzung ganz mit dem durch eine Lösung von salpetersaurem Ammon ausgewaschenen Wismuthniederschlage übereinstimmt (Erdmann's Journ. Bd 74, S. 341 u. ff.).

Die Ausbeute an Wismuthniederschlag beträgt nahe halb soviel, als das verbrauchte feuchte krystallisirte Salz. Das Product ist vollkommen rein, wenn auch zur Bereitung des letztern käufliches Metall benutzt worden ist. Das in letzterm etwa vorhandene Arsen ist als arsenigsaures Wismuthoxyd beim Verdünnen der ursprünglichen Lösung des Metalls mit Wasser bis zur dauernden Trübung und längeres Hinstellen unter zeitweiligem Umschütteln abgeschieden worden, die andern fremden Metalle (z. B. Kupfer, Nickel u. s. w.) sind in der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge zurückgeblieben. Wird die vom Niederschlage abgegossene saure Flüssigkeit nachträglich mit reinem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, so fällt das darin zurückgebliebene Wismuthoyyd als basisches kohlensaures Salz nieder, welches als solches aufbewahrt oder durch eine mässige Erhitzung in reines Wismuthoxyd übergeführt werden kann. Die von den Krystallen abgegossene unreine (bei Anwendung käuflichen ungereinigten Metalls) saure Mutterlauge kann bis zu einer nächsten Operation aufbewahrt werden und mit der abermals gewonnenen ähnlichen Mutterlauge vereinigt concentrirt und dann nochmals krystallisiren gelassen werden.

---

*) Eine solche Lösung kann *ex tempore* bereitet werden, indem man 17 Th. offic. Salmiakgeist mit offic. reiner Salpetersäure neutralisirt (man wird 21 Th. oder etwas darüber bedürfen) und darauf nahehin 4000 Gewichtsth. destillirten Wassers zumischt.

Eigenschaften des reinen basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Das in der vorbeschriebenen Weise gewonnene basische salpetersaure Wismuthoxyd stellt ein specif. schweres weisses Pulver dar, dem bewaffneten Auge schuppig-krystallinisch erscheinend, ist geruchlos, entwickelt auf der Zunge einen schwachen süsslich-säuerlichen Geschmack, röthet feuchtes Lackmuspapier, färbt sich in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz. Wird etwas davon in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme langsam erhitzt, so giebt es zunächst Feuchtigkeit (Nachweis des Wassers), darauf gelbe saure Dämpfe aus (Nachweis der Salpetersäure), hinterlässt einen gelben Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einer rothbraunen Masse schmilzt, erkaltet aber wiederum gelb erscheint. Wird auf diesen Rückstand offic. reine Salzsäure gegeben und das Ganze erwärmt, so wird derselbe gelöst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Wasser getröpfelt eine weisse Trübung hervorruft, mit starkem Weingeist aber eine klare Mischung liefert (Nachweis des Wismuthoxyds). — Wird der Schmelzversuch mit einer gewogenen Menge (1 Grm.) des Präparats in einem tarirten kleinen Porcellantiegel ausgeführt, so beträgt der Rückstand (Wismuthoxyd), der obigen Constitutionsformel entsprechend, nahehin 79 Proc. (0,79 Grm.)

Prüfung auf Arsengehalt.

Wenn zur Darstellung des Präparats rohes Wismuth, welches nicht selten arsenhaltig ist, benutzt und dabei die nothwendigen Vorsichtsmaassregeln (Vermischen der rohen Lösung mit Wasser bis zur dauernden Trübung, längeres Hinstellen unter zuweiligem Umschütteln und schliesslich vorsichtige Trennung der klaren Flüssigkeit vom Sedimente) nicht beachtet wurden, so kann das Präparat leicht arsenhaltig ausfallen, daher eine nähere Prüfung desselben nach dieser Richtung hin nothwendig. Man übergiesst zu solchem Behufe in einem Porcellanschälchen 1—2 Grm. von dem Präparate mit dem doppelten Gewichte reiner dreifach-gewässerter Schwefelsäure, erwärmt bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, nimmt den erkalteten Rückstand mit etwas reiner offic. Salzsäure auf, giesst die Lösung in einen Reagircylinder über, giebt dann ein gleiches Volum conc. übersauerer Zinnchlorürlösung hinzu, schüttelt, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren — eine eintretende braune Trübung und allmälig erfolgende ähnliche Fällung würde auf die Anwesenheit von Arsen hinweisen. Gegenfalls bleibt alles klar. — Oder man giebt die salzsaure Lösung des schwefelsauren Rückstandes in einen kleinen Destillirkolben, fügt etwas Eisenchlorür hinzu, destillirt ober- oder innerhalb des Drahtnetzes (Fig. 107 S. 388) nahehin ⅔ der Salzsäure ab und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser. — (Betreffend die ausführliche Prüfung eines käuflichen Präparats vgl. Erkennung und Prüfung der chemischen Präparate der Reichspharmakopöe etc. 1879, S. 94.)

## 2. Basisch-baldriansaures Wismuthoxyd.



$2BiO^3, Va\,3HO = 588.$

*Bismuthum valerianicum Ph. Germ.*

§ 363. Pharm. Germ. (1872) hat unter dem Namen *Bismuthum valerianicum* ein baldriansaures Wismuthoxyd als offic. Präparat aufgenommen, dessen Gehalt an Wismuthoxyd 79 Proc. betragen soll und dessen quantitative Zusammensetzung somit nahehin obiger rationellen Formel entspricht. Man stellt solches Präparat am zweckmässigsten in folgender Weise dar. 50 Grm. krystallisirtes normales salpetersaures Wismuthoxyd (S. 696) werden in einem Porcellanmörser mit Ausguss zunächst mit reinem Wasser zu einer zarten Milch zerrührt, dann Salmiakgeist bis zur stark alkalischen Reaction hinzugemischt, endlich die trübe Mischung in einen Setzkolben gegeben, der Mörser selbst nachträglich sorgfältig mit Wasser aus- und in den Kolben eingespült. Man verschliesst letztern und digerirt den

Inhalt unter zuweiligem Umschütteln durch 24 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit und nachdem man sich von noch vorhandener alkalischer Reaction überzeugt, wird der Kolben mit reinem Wasser gefüllt, geschüttelt, absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgegossen, von Neuem Wasser aufgegeben und so fortgefahren, bis alle alkalische Reaction beseitigt ist. Zu dem schliesslich verbliebenen Absatze werden 6 Gewth. offic. Baldriansäure (3HO,Va) gegeben; der Kolben wird verschlossen und der Inhalt unter zuweiligem Umschütteln durch 24 Stunden in mässiger Wärme digerirt. Man giebt darauf das Ganze auf ein doppeltes Filter, lässt die Flüssigkeit so viel wie thunlich abfliessen, breitet dann das Filter nebst Inhalt auf eine Thonplatte oder einen Dachziegel aus, bedeckt das Ganze mit einem Blatte Fliesspapier, lässt bei gelinder Wärme trocken werden, zerreibt schliesslich den Filterinhalt zu Pulver und bewahrt letzteres in einem wohl verschlossenen Gefässe.

Dessen charakteristische Eigenschaften.

Das in obiger Weise gewonnene Präparat ist ein specif. schweres weisses Pulver, nach Baldriansäure riechend und mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen sich schwärzend (nächster Unterschied vom baldriansaurem Zinkoxyd). Wird etwas davon in einem trockenen Reagircylinder allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, so entweichen zunächst farblose Dämpfe von starkem Geruche nach Baldriansäure, welche im kälteren Theile des Cylinders zu einer Lackmuspapier röthenden öligen Flüssigkeit sich verdichten (Nachweis der Baldriansäure) und es bleibt schliesslich ein zusammengesinterter schwärzlichgrauer Rückstand, ein Gemenge aus metallischem und oxydirtem Wismuth. Dieser wird von offic. Salzsäure in der Wärme nur unvollständig, bei nachträglicher Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure aber vollständig aufgenommen. Die Lösung ist mit starkem Weingeist ohne Trübung mischbar, erleidet aber durch viel Wasser eine reichliche weisse Trübung (Nachweis des Wismuths).

Die Identität eines käuflichen Präparats geht aus vorstehenden Verhältnissen in hinreichender Weise hervor; in Betreff der weitern Prüfung auf Reinheit und gute Beschaffenheit vgl. a. a. O. S. 96.

---

*Bismuthum citricum ammoniatum.*

§ 364. Noch ein anderes organischsaures Wismuthpräparat, welches ebenfalls als Arzneimittel empfohlen und in Anwendung genommen worden, ist das citronsaure Wismuthoxyd-Ammon (*Bismuthum citricum ammoniatum*, auch *Citras Bismuthi et Ammoniae*), dessen Zusammensetzung den Verhältnissen AmO, $BiO^3$, Ci 5HO = 470 entspricht, welches somit nahehin die Hälfte seines Gewichts an Wismuthoxyd enthält. — Behufs der Darstellung werden zunächst 50 Grm. krystallisirtes normales salpetersaures Wismuthoxyd genau in der in § 363 beschriebenen Weise vollständig entsäuert, darauf zu dem im Kolben verbliebenen breiigen Wismuthoxydhydrat eine Auflösung von 15 Grm. krystallisirter Citronsäure in gleichviel Wasser gegeben, das Gemisch durch 24 Stunden unter zuweiligem Umschütteln digerirt, dann noch halbsoviel von einer gleichen Lösung derselben Citronsäure, welche aber zuvor durch die dazu erforderliche Menge Salmiakgeist neutralisirt worden, hinzugemischt, das Ganze nach abermaliger längerer Digestion, wenn nöthig filtrirt, das Filtrat auf flache Teller vertheilt und an einem mässig warmen Orte trocknen gelassen.

Das Präparat, in solcher Weise gewonnen, stellt weisse glänzende halb durchsichtige Blättchen (daher auch *Bismutho-Ammonum citricum lamellatum* genannt) dar, ist in reinem Wasser leicht löslich zu einer farblosen Flüssigkeit von schwach saurer Reaction, worin Aetzammoniak eine weisse Trübung hervorruft, welche durch mehr Ammoniak wieder verschwindet. Aus dieser ammoniakalischen Mischung scheidet Schwefelwasserstoffgas, bis zum Vorwalten eingeleitet, alles Wismuth als Schwefelwismuth ($BiS^3$ = 258) aus, welches in einem tarirten Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig ausgesüsst, dann scharf ge-

trocknet, gewogen und mit 0,907 multiplicirt die entsprechende Menge Wismuthoxyd ergiebt. — Die vom Schwefelwismuth abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Ansäuren mit reiner Salzsäure keine farbige Trübung erleiden (eine geringe weisse Trübung rührt von abgeschiedenem Schwefel her). Wird die salzsaure Flüssigkeit nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak neutralisirt, darauf etwas von einer Auflösung von Chlorcalcium hinzugegeben, die Mischung wenn nöthig filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt, so wird citronsaurer Kalk abgeschieden.

Der von C. Fr. Schatch in Clifton empfohlene sogenannte *Liquor Bismuthi*, auch *Liquor Citratis Bismuthi et Ammoniae* genannt, ist eine Auflösung des vorstehenden Präparats in soviel Wasser mit einem Zusatze von etwas Weingeist, dass 30 Grm. desselben 1 Grm. des Doppelsalzes enthalten. Das gleichnamige Präparat der Ph. Brit. (1867) ist in Bezug auf Wismuthgehalt nahehin dreimal stärker.

## 52. Zinn.

Sn = 59 oder 118.

Vorkommen und Gewinnung.

§ 365. Das Zinn, *Stannum* (*Jupiter*), ist schon sehr lange bekannt, obwohl sein Vorkommen ein ziemlich beschränktes ist, es auch nur als Seltenheit gediegen sich vorfindet. Die ergiebigsten Zinnminen sind die von Cornwall in England, ferner auf der Halbinsel Malacca und der Insel Banka in Indien und die des sächsischen und böhmischen Erzgebirges. Das wichtigste Zinnerz ist der Zinnstein (Zinnoxyd durch unwesentliche Beimengungen braun gefärbt); es wird zerkleinert, durch Waschen und Schlämmen von fremden Gesteinen und Erzen möglichst befreit, dann in Schacht- oder Flammöfen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen und das gewonnene Metall durch aussaigerndes Umschmelzen bei gelinder Hitze gereinigt.

Das im Handel vorkommende Zinn ist niemals ganz rein, sondern immer durch einen grössern oder geringern Gehalt an fremden Metallen (Blei, Kupfer, Arsen), welche beim Auflösen desselben mittelst Chlorwasserstoffsäure in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleiben, verunreinigt. Am reinsten ist das Malaccazinn und das englische Blockzinn; die meisten Verunreinigungen enthält das sächsische und das böhmische Bergzinn. Chemisch reines Zinn erhält man durch Erhitzen von mittelst Salpetersäure bereitetem Zinnoxyd im Kohlentiegel.

Legirtes Zinn und dessen Prüfung.

Das gewöhnliche zu Geräthen verarbeitete Zinn enthält $^1/_6$ Blei, das Britaniametall $^1/_{10}$ Antimon, das Schnellloth besteht zu gleichen Theilen aus Zinn und Blei. Die Zinnfolie (Blattzinn, Stanniol), welche häufig zum Einhüllen von Genussmitteln (Früchte, Chocolade, Käse, Wurst), auch von Schnupftabak benutzt wird, sollte, wenn zu solcher Verwendung bestimmt, frei von Blei oder doch nur höchstens 1—2 Proc. davon enthalten. Dies ist aber sehr häufig nicht der Fall; in der That hat die chemische Untersuchung in solchem Einhüllungsmaterial zuweilen einen Bleigehalt von 50 % und darüber nachgewiesen; auch ist es vorgekommen, dass dasselbe nur überzinnte Bleifolie war. Behufs einer Prüfung von verdächtigem Zinn nach solcher Richtung hin kann man vorkommenden Falls in nachstehender Weise verfahren: Man giebt in einen kleinen Setzkolben mit kurzem Halse 10—15 Grm. offic. reine Salpetersäure, trägt nach und nach 2 Grm. von den Zinnabschnitzeln ein, stellt den Kolben auf warmen Sand oder auf das Drahtnetz über der Weingeistlampe und unterhält das Erwärmen, bis alles Metall oxydirt und die überschüssige Salpetersäure zum grössten Theile ausgetrieben ist. Man giebt hierauf etwas warmes Wasser, dann unter Umschütteln tropfenweise Aetznatronflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction und endlich einen Ueberschuss von Schwefelnatriumlösung hinzu. Man verschliesst den Kolben, digerirt den Inhalt

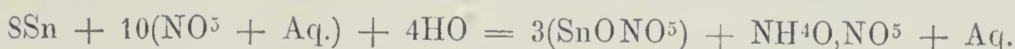
in gelinder Wärme unter öfterm Schütteln, füllt den Kolben mit Schwefelwasserstoffwasser voll, verschliesst und lässt absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Kolben von Neuem mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, abermals absetzen gelassen, abgegossen und diese Operationen noch einige Male wiederholt, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Alles Zinn (und etwa vorhandenes Antimon und Arsen) ist in die alkalische Flüssigkeit übergegangen, alles Blei (und etwa vorhandenes Kupfer und Zink) als Schwefelmetall ungelöst zurückgeblieben. Man spült den Absatz in ein Porcellanschälchen ein, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab, giesst offic. reine Salpetersäure auf und lässt diese in gelinder Wärme darüber abdunsten. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt, spült Schaale und Filter sorgfältig nach und versetzt das in ein tarirtes Becherglas abgeflossene gesammte Filtrat tropfenweise mit reiner Schwefelsäure — das Blei wird als schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden. Man lässt die trübe Mischung bis zur vollständigen Austreibung aller Salpetersäure abdunsten, süsst das zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd zunächst mit wenigem Wasser, dann mit rectificirtem Weingeist vollständig aus, trocknet und wägt. Das Gewicht mit 0,6832 multiplicirt ergiebt die entsprechende Menge metallischen Bleies. — Die vom schwefelsauren Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit wird abgedunstet und der Rückstand mit Salmiakgeist aufgenommen — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die Flüssigkeit mehr oder weniger bläulich gefärbt. — Soll ausserdem noch auf Zinkgehalt geprüft werden, so macht man die, wenn nöthig klar filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit durch Schwefelsäure stark sauer, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, darauf sich klären, filtrirt dann rasch ab, übersättigt von Neuem mit Ammoniak und giebt schliesslich etwas Schwefelammonium hinzu — bei Vorhandensein von Zink entsteht allmälig eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag (Schwefelzink). Vgl. ferner: Handb. der angew. pharm. techn. chem. Analyse 1871, S. 306 u. ff.

Zinnpulver. Das reine Zinn hat eine fast silberweisse Farbe, ist weich und geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) auswalzen. Dagegen ist es bei + 200° C. sehr spröde, kann sogar gepulvert werden.

Zinnpulver wird zuweilen in der Medicin als *Anthelminthicum* benutzt, und kann in diesem Zustande sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege dargestellt werden. Auf trockenem Wege, indem man etwas über seinen Schmelzpunkt erhitztes Zinn in eine aus zwei hohlen Halbkugeln bestehende sogenannte Granulirbüchse, deren innere Wände mit Kreide ausgestrichen sind, giesst und dann bis zum Erkalten anhaltend schüttelt (*Stannum granulatum*). Auf nassem Wege wird fein zertheiltes Zinn erhalten, wenn in eine mittelst Salzsäure gewonnene Zinnlösung Streifen von reinem Zinkblech gelegt werden. Zink geht in Lösung über, während das Zinn in Gestalt eines weissgrauen krystallinischen Pulvers niederfällt (*Stannum metallicum praecipitatum*).

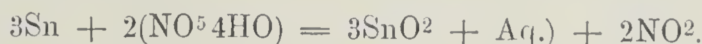
Eigenschaften des reinenZinns. Das Zinn knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute (das Schreien des Zinns) und riecht beim Reiben, besonders mit schweissigen Fingern, etwas unangenehm. Das spec. Gew. ist = 7,3 (beim geschmolzenen und langsam erkalteten etwas darüber), der Schmelzpunkt bei 228° C. Es ist auch in der stärksten Hitze kaum flüchtig, wird es aber bei Luftzutritt bis zur Weissglühhitze erhitzt, so verbrennt es mit blendendweissem Lichte zu Zinnoxyd; bei niederer Temperatur bedeckt es sich mit einem grauweissen Pulver, welches hinweggeschoben sich immer wieder erneuet (Zinnasche, *Cinis Jovis*) und ein Gemenge von Oxyd und Metall ist. Bei längerem Erhitzen geht es aber vollständig in Oxyd ($SnO^2$) über. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Zinn in feuchter Luft und in lufthaltigem Wasser nur sehr wenig verändert, daher auch seine Anwendung zur Anfertigung von Geräthen aller Art und zum Ueberziehen (Verzinnen) von leicht oxydirbaren Metallen (Kupfer, Eisen, Blei). Wird über rothglühendes Zinn Wasserdampf geleitet, so wird Wasserstoff entbunden und das

Metall oxydirt. Mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung, veranlasst es ebenfalls die Zersetzung von Wasser, obwohl sehr langsam, und es entsteht unter Auftreten von Wasserstoffgas schwefelsaures Zinnoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme sehr kräftig auf das Zinn ein; es entweicht schwefelige Säure, es wird Schwefel abgeschieden und entsteht ebenfalls Oxydulsalz, wofern das Zinn in Uebermaass vorhanden. Sehr verdünnte Salpetersäure löst das Zinn ohne Gasentwickelung auf, die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxydul und ausserdem salpetersaures Ammon, indem die Oxydation gleichzeitig auf Kosten der Säure und des Wassers vor sich geht, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe): Verhalten gegen Säuren.



$$8Sn + 10(NO^5 + Aq.) + 4HO = 3(SnONO^5) + NH^4O,NO^5 + Aq.$$

Mässig conc. Salpetersäure dagegen greift das Zinn mit grosser Heftigkeit an; es entsteht unter Entwickelung von Stickoxydgas unlösliches Zinnoxydhydrat, nämlich:



$$3Sn + 2(NO^5 4HO) = 3SnO^2 + Aq.) + 2NO^2.$$

Die Flüssigkeit enthält ebenfalls etwas salpetersaures Ammon. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure ist für das Zinn charakteristisch und kann zur Trennung desselben von vielen anderen Metallen benutzt werden, welche von Salpetersäure oxydirt und gelöst werden, so z. B. Blei, womit das Zinn sehr häufig legirt vorkommt. Doch verhält sich Antimon in dieser Beziehung dem Zinn ähnlich, und nicht selten kommt Zinn mit diesem Metall legirt vor (vgl. S. 699).

Verdünnte organische Säuren greifen das Zinn nur sehr wenig an; nur dann, wenn dieselben bei gleichzeitigem Luftzutritte längere Zeit damit in Berührung sind, wird etwas Zinnoxydul aufgelöst, welches jedoch nach längerer Zeit als schlammiges Zinnoxydhydrat sich niederschlägt. Aehnlich verhalten sich auch alkalische Flüssigkeiten.

§ 366. Das Zinn geht mit Sauerstoff theils mittelbar, theils unmittelbar drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich: Zinnoxydul. Zinnsesquioxyd und Zinnoxyd.

Das Zinnoxydul (*Oxydum stannosum*), = SnO. wird am einfachsten mittelbar durch Anwendung von Zinnchlorür dargestellt (s. unten § 367). Es stellt in solchem Falle ein krystallinisches schwarzes Pulver dar, welches an der Luft sich nicht verändert, beim Erhitzen aber Feuer fängt und zu Zinnoxyd verglimmt. Es ist basisch und erzeugt in Verbindung mit Säuren die Zinnoxydulsalze (*Sales stannosi*), welche jedoch nur eine sehr geringe Beständigkeit haben, in Berührung mit der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und Zinnoxyd abscheiden. Sauerstoffverbindungen.

Das Zinnsesquioxyd (*Oxydum sesquistannicum*). = $Sn^2O^3$, wird durch Einwirkung von Eisenoxydhydrat auf Zinnchlorürlösung erhalten; es ist gelblichweiss, weder basisch noch sauer, wird im frisch gefällten Zustande von Salmiakgeist gelöst, was mit dem Zinnoxydulhydrat nicht der Fall ist. Es ist auch in Salzsäure löslich. Diese letztere Lösung giebt mit Goldchlorürlösung Cassiuspurpur (vgl. u.) und unterscheidet sich hierdurch von der ähnlichen Lösung des Oxyds.

Das Zinnoxyd (*Oxydum stannicum*), auch Zinnsäure genannt. = $SnO^2$, existirt in zwei verschiedenen Modificationen, welche man als *a*Zinnoxyd oder *a*Zinnsäure und *b*Zinnoxyd oder *b*Zinnsäure (Metazinnsäure) unterscheidet. Das erstere wird erhalten, wenn man Zinnchlorid mit viel Wasser vermischt und die Lösung kocht. Es entsteht ein dicker voluminöser weisser Niederschlag von *a*Zinnoxydhydrat, welches im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $SnO^2,HO$ hat, geht aber schon bei gelindem Erwärmen, ohne Wasser zu *a*Zinnoxyd.

verlieren, in *b*Zinnoxyd über. Es ist in Salpetersäure, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure vollständig löslich, scheidet sich aber beim Kochen der Lösung wieder ab, und zwar um so vollständiger, je weniger überschüssige Säure vorhanden ist. Es ist auch in Kalilauge löslich und diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure zinnsaures Kali in farblosen Krystallen (schiefrhombische Säulen), von der Formel $KOSnO^2 3HO$. Natron giebt ein ähnliches Salz, auch wird letzteres in der Kattundruckerei als Beizmittel (Präparirsalz) benutzt und zu diesem Behufe gewöhnlich durch Kochen von Natronlauge mit Bleiglätte und geraspeltem Zinn bereitet. Es wird hierbei das Blei metallisch abgeschieden. — Das *b*Zinnoxyd oder die Metazinnsäure entsteht bei der Behandlung von Zinn mit mässig concentr. Salpetersäure. Der sich hierbei abscheidende weisse Körper ist $bSnO^2 2HO$. Das Wasser geht beim Glühen fort, der Rückstand ist dann, was das chemische Verhalten anlangt, mit dem natürlich vorkommenden krystallisirten Zinnoxyd (Zinnstein) und dem auf trockenem Wege erzeugten Zinnoxyd (Zinnasche) identisch. Die hydratische Verbindung ist in Salpetersäure vollkommen unlöslich; wird aber von Chlorwasserstoffsäure gelöst, wenn sie damit zuerst gekocht und hierauf mit Wasser versetzt wird. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Schwefelsäure alles *b*Zinnoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure fallen. Dem Niederschlag kann durch Behandlung mit kochendem Wasser alle Schwefelsäure entzogen werden. Dieselbe Verbindung ist auch in Kalilauge löslich; aus der Lösung kann durch Weingeist das entstandene metazinnsaure Kali ausgefällt und so vom überschüssigen Kali getrennt werden. Es hat die Zusammensetzung $KO7SnO^2 3HO$ (Weber). Das geglühte und ebenso das natürliche Zinnoxyd sind auf nassem Wege in Säuren und Alkalien unlöslich, werden aber beim Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel in *a*Zinnoxyd oder *a*Zinnsäure übergeführt. Wird nach dem Erkalten die Masse mit Wasser behandelt, so nimmt dieses *a*zinnsaures Kali auf, dessen Lösung weder durch Weingeist noch durch ein Uebermaass von Kali gefällt wird, wie beides mit dem *b*zinnsauren Kali der Fall ist. — Uebrigens wird Zinnoxyd oder Zinnsäure in allen Modificationen am schnellsten auf trockenem Wege erkannt, indem man etwas davon mit Soda, der etwas Borax oder Cyankalium beigemischt ist, auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, die geschmolzene Perle dann nebst den umgebenden Kohlentheilchen in einem kleinen Achatmörser mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle abschlemmt. Es bleiben metallischglänzende Schüppchen zurück, welche, mit etwas Salzsäure behandelt, eine Lösung liefern, welche die in § 368 beschriebenen Reactionen zeigt.

*bZinnoxyd* — *Erkennung mittelst des Löthrohrs.*

*Zinn und Salzsäure.*

§ 367. Von Chlorwasserstoffsäure wird Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas als Zinnchlorür, SnCl oder $SnCl^2$ (wenn Sn = 118), aufgenommen, wobei die meisten fremden Metalle in Gestalt eines schwammigen schwarzen Pulvers zurückbleiben, das Arsen aber als Arsenwasserstoff fortgeht. Die Auflösung geht bei Anwendung von schwacher Säure (z. B. officinelle) und in der Kälte nur langsam, in der Wärme aber und bei Anwendung stärkerer Säure ziemlich energisch vor sich. Aus der durch Verdunsten conc. Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von wasserhaltigem Zinnchlorür = $SnCl 2HO$ = 112,5 oder $SnCl^2 2H^2O$ = 225.

*Zinnchlorür.*

Das wasserhaltige krystallisirte Zinnchlorür wird behufs der Verwendung in der Färberei im Grossen dargestellt und kommt unter dem Namen Zinnsalz in den Handel. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich hierdurch zum Theil in basisches Chlorid (Oxychlorid) verwandelt und sich dann nicht mehr klar in Wasser löst, und zuweilen sogar nicht in salzsäurehaltigem Wasser. — Eine Lösung von Zinnchlorür wird als Reagens benutzt und zu diesem Zwecke bereitet, indem man in einem eng- aber langhalsigen Setzkolben 1 Th. geraspeltes reines Zinn mit der fünffachen Menge offic. reiner Chlorwasserstoffsäure übergiesst, den Kolben dann durch Aufsetzen eines Glastrichters lose verstopft und in das Sandbad setzt oder auf irgend eine andere Weise zunächst gelinde, dann stärker erwärmt. Wenn sich in erhöhter Wärme eine erhebliche Einwirkung nicht mehr wahrnehmen lässt, giesst man noch 4 Th. reines Wasser zu, lässt vollständig erkalten und filtrirt dann in

das Aufnahmegefäss ab, welches demnächst mit einem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen wird. — Eine Lösung von krystallisirtem Zinnchlorür in conc. reiner Salzsäure (übersaure Zinnchlorürlösung) ist ein kräftiges Reductionsmittel für arsenige und Arsensäure, wovon die kleinsten Spuren dadurch zu metallischem Arsen reducirt werden (Bettendorf).

Wird zu einer Zinnchlorürlösung eine Auflösung von Kalihydrat zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, das durch einen Ueberschuss von Kali gelöst wird. Beim Erwärmen dieser Lösung wird wasserleeres Zinnoxydul in Gestalt eines schwarzen oder schwarzbraunen Pulvers abgeschieden. Man erhält das Zinnoxydul krystallinisch, wenn die Zinnchlorürlösung mit etwas weniger Kalilauge, als zur Wiederauflösung des gefällten Hydrats erforderlich, versetzt und gekocht wird. Bei grossem Ueberschuss von Kali bildet sich leicht unter Abscheidung von metallischem Zinn Zinnoxydkali (zinnsaures Kali), und zwar tritt diese letztere Zersetzungsweise besonders leicht ein, wenn der alkalischen Mischung etwas weinsaures Alkali zugesetzt worden.

§ 368. Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung verhalten sich gegen Reagentien gleich. Schwefelwasserstoff bringt darin einen dunkelschwarzbraunen (kaffeebraunen) Niederschlag von Zinnsulfür (SnS) hervor, welcher in farblosem Schwefelammonium unlöslich, von dunkelgelb gefärbtem aber zu schwefelzinnsaurem Schwefelammonium (Ammonium-Sulfostannat = $NH^4S,SnS^2$) gelöst wird; aus dieser Lösung fällt Salzsäure nun gelbes Zinnsulfid ($SnS^2$) nieder. Aetzendes und kohlensaures Ammoniak, ebenso kohlensaures Kali und Natron bringen weisse Niederschläge hervor, welche im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich sind, beim Erwärmen aber durch Uebergang in wasserleeres Oxydul schwarz werden. — Wird schwefelige Säure oder ein schwefeligsaures Alkali zu einer, übermässige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung zugesetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn, dessen Abscheidung durch Erwärmen befördert wird ($6SnCl + 4HCl + 2SO^2 = 5SnCl^2 + SnS^2 + 4HO$). — Quecksilberchloridlösung (Aetzsublimat) erzeugt, wenn sie einer, überschüssige Salzsäure enthaltenden, Zinnchlorürlösung in Uebermaass zugesetzt wird, eine weisse Trübung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Calomel); wird jedoch umgekehrt verfahren, also die Zinnchlorürlösung in Uebermaass angewandt, so geht der anfangs weisse Niederschlag in das Grau über, durch Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall. — Goldchloridlösung erzeugt in Zinnchlorürlösung auch bei grösster Verdünnung einen bräunlich-purpurfarbenen Niederschlag, welcher zuweilen sehr lange suspendirt bleibt, so dass die Mischung gleichsam homogen purpurfarbig erscheint. Etwas verdünnte Schwefelsäure befördert die Abscheidung. Der Niederschlag, unter dem Namen Cassiuspurpur bekannt, wird als eine Doppelverbindung aus zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul angesehen (vergl. ausserdem Art. Gold). — Die Zinnchlorürlösung und die Zinnoxydulsalze gehören überhaupt zu den wirksamsten reducirenden Agentien. Sie fällen in Uebermaass angewandt Quecksilber, Silber und Platin metallisch aus den Lösungen ihrer Salze, scheiden Selen aus den Lösungen der selenigen Säure ab, verwandeln Eisenoxydlösung in Eisenoxydullösung, bleichen fast alle Pflanzenfarben u. s. w.

Verhalten der Zinnchlorür- und Zinnoxydullösung gegen Reagentien.

§ 369. Wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür Chlorgas geleitet, so wird es absorbirt und ersteres in Zinnchlorid übergeführt. Die Verwandlung ist vollendet, sobald eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe Goldchloridlösung unverändert lässt. Eine Zinnchloridlösung wird auch erhalten, wenn zu einem in einer Porcellanschaale erwärmten Gemisch aus gleichviel Zinnchlorürlösung von 1,5 specif. Gew. und Salzsäure von 1,124 conc. Salpetersäure allmälig in kleinen Portionen zugefügt wird, so lange noch ein Aufwallen stattfindet. Tritt letzteres beim Zusatze der Salpetersäure nicht sogleich ein, so ist die Mischung noch nicht heiss genug. Zuletzt, wenn der Process sich der Vollendung

Zinnchlorid.

naht, tritt gewöhnlich eine stürmische Gasentwickelung (Stickgas und Stickoxydulgas) ein, so dass die Flüssigkeit leicht übersteigt; man verhindert dies am besten durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser, und zwar in die Mitte der Flüssigkeit. Wird eine conc. wässerige Zinnchloridlösung in einer Retorte der Destillation unterworfen, so entweicht Salzsäure und mit dieser verdampft auch etwas Zinnchlorid, in der Retorte bleibt zuletzt Zinnoxyd zurück. Mit conc. Schwefelsäure der Destillation unterworfen, geht bei einem gewissen Zeitpunkte wasserleeres Zinnchlorid über.

Wasserleeres Zinnchlorid.

Wasserleeres Zinnchlorid, *Chloretum stannicum*, $= SnCl^2 = 130$ oder $SnCl^4 = 260$, wird unmittelbar erhalten durch Destillation eines Gemisches aus 1 Th. Zinnfeile und 5 Th. Quecksilberchlorid. Es ist eine sehr ätzende farblose Flüssigkeit von 2,28 spec. Gew., raucht an der Luft stark (daher der frühere Name *Spiritus fumans Libavii*, nach dem Entdecker) und siedet bei 120° C. In nicht vollkommen dicht schliessenden Gefässen aufbewahrt, zieht es Feuchtigkeit an und verwandelt sich allmälig in festes krystallinisches Hydrat (*Butyrum Stanni*) $= SnCl^2 5HO = 175$ oder $SnCl^4 5H^2O = 350$. Mit viel Wasser verdünnt und gekocht, geht es in Salzsäure und *b*Zinnoxyd über, welches als Hydrat sich abscheidet (vgl. S. 702).

Verhalten der Zinnchlorid- und Zinnoxydlösung gegen Reagentien.

§ 370. Die wässerige Zinnchloridlösung und ebenso die Lösung von *a*Zinnoxyd in Säuren verhalten sich Reagentien gegenüber gleich. Aetzkalilösung veranlasst einen weissen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, welches durch weiteren Zusatz von Aetzkalilösung gelöst wird; bei abermals vermehrtem Zusatze der Aetzkalilösung wird das entstandene zinnsaure Kali in Folge seiner durch den Ueberschuss an Aetzkali verminderten Löslichkeit theilweis abgeschieden und die Flüssigkeit trübt sich von Neuem, wird aber durch Wasserzusatz wieder klar. Wird die alkalische Zinnoxydlösung mit Chlorammonium versetzt, so wird dadurch das Zinnoxyd fast vollständig abgeschieden (Unterschied von der alkalischen Arsen- und Antimonsäurelösung). Aetzammoniak fällt aus der Lösung des Zinnchlorids *a*Zinnoxydhydrat nieder, welches in überschüssigem Ammoniak wenig löslich ist. — Schwefelwasserstoff veranlasst in Zinnchloridlösung wie in der Lösung von *a*Zinnoxyd in Säuren einen blassgelben Niederschlag (Unterschied von ähnlichen Zink-, Mangan-, Eisen-, Uran-, Kobalt- und Nickellösungen, welche unter solchen Verhältnissen nicht gefällt werden). Der Niederschlag, hydratisches Zinnsulfid $= SnS^2 + Aq.$, wird von Aetzammoniakflüssigkeit schwierig, von kohlensaurer gar nicht aufgenommen (Unterschied von Schwefelarsen), von Schwefelammoniumflüssigkeit dagegen leicht gelöst (Unterschied von Schwefelcadmium), und ebenso von erwärmter Chlorwasserstoffsäure unter Ueberführung in Schwefelwasserstoff und Zinnchlorid (weiterer Unterschied vom Schwefelarsen, welches von Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig zersetzt wird). Die salzsaure Lösung enhält somit abermals Zinnchlorid, und metallisches Zink, in Form eines Blechstreifens scheidet daraus metallisches Zinn ab in Gestalt eines schwammigen schweren Pulvers, welches mit Salzsäure behandelt zu Zinnchlorür sich löst, das nun durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt wird. Das gelbe Schwefelzinn wird auch von Kalilauge aufgenommen unter Bildung von zwei Salzen, nämlich eines Sauerstoffsalzes und eines Schwefelsalzes ($3SnS^2 + 3KO$ in Wasser $= 2(KS.SnS^2) + KOSnO^2$ in Wasser). Wie also das Zinnoxyd als Sauerstoffsäure sich verhält, so das Zinnsulfid als Sulfosäure. Lässt man durch eine dunkelroth glühende Porcellanröhre gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas und Dämpfe von Zinnchlorid strömen, so scheidet sich wasserfreies Schwefelzinn in Gestalt von glänzenden goldgelben Krystallblättern ab. Es wird in dieser Gestalt Musivgold (*Aurum musivum s. mosaicum*) genannt, zum Bronziren von Holz benutzt, auch zu diesem Zwecke in Fabriken, jedoch auf anderweitigem Wege, dargestellt. Es unterscheidet sich vom gefällten Schwefelzinn ausser im äusseren Ansehen noch durch eine grössere Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber. Es wird durch Salzsäure und durch Salpetersäure nicht zersetzt, von heissem Königswasser aber zu Schwefelsäure und Zinnoxyd oxydirt. Cyankalium mit dem einen und dem andern

Schwefelzinn geschmolzen, reducirt daraus kein metallisches Zinn, geht auch nicht in Rhodankalium über. — Wird eine saure Zinnchloridlösung bis zum Sieden erhitzt und während dem aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron allmälig zugesetzt, so wird nur Schwefel gefällt und alles Zinn bleibt gelöst (weiterer Unterschied von Arsen und Antimon, welche unter ähnlichen Verhältnissen als Schwefelmetalle abgeschieden werden).

---

Die quantitative Bestimmung des Zinns bei chemischen Analysen ist nicht selten mit Schwierigkeiten verbunden. Mehrentheils wird endgiltig das Zinn in Oxyd übergeführt, dessen Gewicht durch 1,271 getheilt oder mit 0,78666 multiplicirt die entsprechende Menge metallischen Zinns kennen lehrt.

## 53. Wolfram.

Wo = 92 oder 184.

§ 371. 1781 unterwarf Scheele das unter dem Namen Tungstein (Schwerstein) zwar schon lange bekannte, aber seiner Zusammensetzung nach noch nicht gründlich erforschte Fossil einer Untersuchung und erkannte es als eine Verbindung von Kalk mit einer neuen Säure, welche er Tungsteinsäure nannte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder d'Elhujart, dass diese Säure auch mit Eisen- und Manganoxydul verbunden den wesentlichen Bestandtheil noch eines andern Minerals, des Wolframs (*Spuma lupi* bei Agricola), ausmache, auch gelang es denselben, daraus eine neue metallische Grundlage abzuscheiden, welcher sie den Namen Wolframmetall (*Wolframium*) gaben. Von andern Chemikern wurde es zum Andenken an den ersten Entdecker des sauren Oxyds Scheel, *Scheelium*, genannt. Wolfram.

Das durch Erhitzen von Wolframsäure in einem Strome von Wasserstoffgas gewonnene Wolframmetall stellt ein dichtes, dunkelgraues Pulver dar, welches nur durch die heftigste Hitze zusammengeschmolzen werden kann und in solchem Zustande die Farbe und den Glanz des Eisens besitzt. Es ist sehr hart und spröde, besitzt ein spec. Gew. = 17 bis 17,5. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, oxydirt sich aber beim Glühen zu Wolframsäure, zersetzt auch unter solchen Verhältnissen das Wasser. Die an sich unlösliche Wolframsäure, $WoO^3$, bildet mit den Alkalien im engeren Sinne in Wasser lösliche Salze (Unterschied von der Titansäure), in deren Lösungen Mineralsäuren weisse Niederschläge veranlassen, welche von einem Uebermaass der Säure, ausser von Phosphorsäure, nicht gelöst werden (Unterschied von der Molybdänsäure). Wird aber in die saure Mischung oder Lösung, bei Phosphorsäure, eine Stange Zink getaucht, so erhält man eine schöne blaue Färbung durch Bildung von wolframsaurem Wolframoxyd. Nur bei Salpetersäure tritt diese Erscheinung nicht ein. Durch Schwefelwasserstoff werden wolframsaure Alkalien in wolframschwefelige Schwefelsalze verwandelt, eine Fällung tritt nicht ein; setzt man aber eine Säure zu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram. Von Phosphorsalz wird die Wolframsäure in der äusseren Flamme zu einem klaren, farblosen Glase aufgelöst, das bei einem bedeutenden Zusatz der Säure gelb erscheint; in der inneren Flamme wird das Glas rein blau, wenn aber etwas Eisen vorhanden, so wird es blutroth; durch einen kleinen Zusatz von Zinn wird diese letztere Reaction beseitigt, und nur bei unbedeutendem Eisengehalt das Blau in Grün umgeändert.

## 54. Molybdän.

Mo = 48 oder 96.

§ 372. Als Scheele 1778 die eigenthümliche Art des Wasserbleies (*Plumbago*), welche man gegenwärtig Molybdänglanz (Schwefelmolybdän = $MoS^2$) nennt, untersuchte, entdeckte er die Molybdänsäure, aus welcher einige Jahre Molybdän.

später der schwedische Chemiker Hjelm eine eigenthümliche metallische Grundlage abschied, der er den Namen Molybdän beilegte, welcher von dem griechischen Worte μολύβδαινα abgeleitet ist, womit in früherer Zeit sehr verschiedene Mineralien von ähnlichem äusseren Ansehen und in späterer Zeit fast ausschliesslich der Graphit bezeichnet wurde. Das sogenannte Gelbbleierz, das gegenwärtig mehrentheils angewandte Material zur Darstellung anderer Molybdänverbindungen, besteht im Wesentlichen aus molybdänsaurem Bleioxyd ($PbO MoO^3$).

Das durch Erhitzen reinen Molybdänoxyds in einem Strome trocknen Wasserstoffgases bei Weissglühhitze gewonnene Metall ist ein graues Pulver, welches beim Drücken metallglänzend wird, aber auch bei der Schmelzhitze des Platins noch nicht zusammensintert und noch weniger schmilzt. Letzteres wurde jedoch erreicht, als es in einem Kohlentiegel, der in einen Kalktiegel eingesetzt war, mit Hilfe des Knallgasgebläses bis zum Schmelzpunkt des Rhodiums erhitzt wurde (Debray); doch enthielt der so gewonnene Regulus 4—5 % Kohlenstoff. Derselbe hat ein spec. Gew. = 8,6, war weiss, silberähnlich glänzend, wurde vom härtesten Stahl nicht angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das pulverförmige Metall keine Veränderung, bei Glühhitze nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich zunächst in braunes Oxyd ($MoO^2$), dann in blaues Oxyd (molybdänsaures Molybdänoxyd) und endlich unter Erglimmen in Molybdänsäure ($MoO^3$). Es zersetzt weder heisses, noch säurehaltiges Wasser, wohl aber hocherhitzte Wasserdämpfe. Es wird von Salzsäure, Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen; von Salpetersäure wird es schnell zu Molybdänsäure oxydirt und aufgelöst.

Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure bildet sich auch, und dies ist die gewöhnliche Gewinnungsweise, durch Erhitzen von fein zertheiltem Molybdänglanz im Luftstrome. Sie ist weiss, krystallisirbar, schmelzbar, verflüchtigbar, in Wasser wenig, in Säuren und Alkalien löslich. In der salzsauren Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff anfangs eine blaue Färbung, bei weiterem Zusatze aber gleichzeitig einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän; die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint grün gefärbt. In der alkalischen Lösung entsteht kein Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber goldgelb oder gelbbraun, und erst beim Zusatze von Salzsäure entsteht ein Niederschlag. Taucht man in die salzsaure Lösung der Molybdänsäure einen Zinkstab, so färbt sich die Flüssigkeit erst blau, dann grün und zuletzt schwarzbraun. Die blaue Flüssigkeit enthält molybdänsaures Molybdänoxyd, die braune Molybdänoxydul ($MoO$). Wird die Lösung eines molybdänsauren Salzes mit einer Lösung von 1 Th. Eisenvitriol in 20 Th. Wasser und darauf mit 5—6 Th. Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so entsteht ebenfalls durch Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd ($MoO^2 4MoO^3$) eine kornblumenblaue Färbung (Unterschied von Wolframsäure), die aus ihren Lösungen durch Säuren als saures Salz weiss gefällt wird. — Gallustinctur, der Lösung eines molybdänsauren Alkalis zugesetzt, veranlasst eine blutrothe Färbung, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein blutrother Niederschlag. — In Phosphorsalz wird die Molybdänsäure auf Platindraht in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase gelöst, das in der Wärme grünlich ist, beim Erkalten aber fast farblos wird. In der inneren Flamme wird die Perle schwarzgrün, nach der Abkühlung schön grün.

Molybdänsaures Ammoniumoxyd.

§ 373. Von Molybdänsäuresalzen ist in neuerer Zeit das molybdänsaure Ammon als ein sehr charakteristisches und höchst empfindliches Reagens für Phosphorsäure in die analytische Chemie eingeführt worden. Man stellt es zu diesem Zwecke am einfachsten nach der Methode von Brunner dar. Man reibt Molybdänglanz mit ungefähr seinem gleichen Volum groben, mit Salzsäure gut gewaschenen Quarzsandes in einer Achatschaale zu mässig feinem Pulver, giebt dieses auf eine flache Platinschaale oder Platinblech (in Ermangelung auch Eisenblech), und erhitzt es über einer guten Weingeist- oder Gaslampe unter öfterem Umrühren zum Glühen und unterhält dieses, bis das Gemenge eine citrongelbe, nach dem Erkalten weissliche Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Ammoniakflüssigkeit ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat stellt nun das gewünschte Reagens dar. Will man jedoch das Salz in fester Form haben, so lässt man die Flüssigkeit verdunsten, nimmt den Rückstand mit concentrirtem Salmiakgeist auf, filtrirt und versetzt das Filtrat mit starkem Weingeiste so lange,

als dadurch noch eine Trübung eintritt. Der krystallinische Niederschlag ist neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, $AmO\,MoO^3 = 98$ oder $MoO^4Am^2 = 196$. Lässt man die Lösung, anstatt sie mit Weingeist auszufällen, in gelinder Wärme verdunsten, so entstehen luftbeständige säulenförmige Krystalle, welche ein Doppelsalz sind aus 2- und 3fach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd. — Wenn man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammon tropfenweise Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure zufügt, so entsteht anfangs eine weisse Trübung (Molybdänsäure), welche bei weiterem Säurezusatze wieder verschwindet, und die Flüssigkeit erscheint klar und farblos, wofern das Reagens frei von jeder Spur Phosphorsäure ist. Setzt man aber zu der klaren farblosen sauren Mischung eine kleine Portion eines Phosphorsäuresalzes zu und erwärmt, so färbt sich die Mischung gelb und es entsteht ein citrongelber Niederschlag, der, nach Untersuchung von Seligsohn, in 100 Th. 90,744 Molybdänsäure, 3,142 Phosphorsäure, 3,570 Ammoniumoxyd und 2,544 Wasser enthält (vgl. S. 171).

Wird der durch Fällung einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon mit phosphorsaurem Natron erzeugte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon wohl ausgesüsst, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron aufgenommen, letztere Lösung verdunstet, der Rückstand bis zur Austreibung allen Ammoniaks erhitzt, darauf in Wasser gelöst und diese Lösung mit soviel Salpetersäure versetzt als erforderlich um die trüb gewordene Flüssigkeit wieder zu klären, so erhält man als Endproduct eine Auflösung von phosphor-molybdänsaurem Natron in verdünnter Salpetersäure, welche von Sonnenschein als Reagens auf Ammoniak, Amine und Alkaloide in angesäuerten Lösungen empfohlen worden (vgl. Journ. f. prakt. Chemie B. 71, S. 498 und Wiggers' Jahrb. 1867, S. 276). — Ueber Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei der Bestimmung der Phosphorsäure erhaltenen Filtraten vgl. O. Maschke in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie XII, S. 380 u. ff. Sonnenschein's Reagens.

## 55. Antimon.

Sb = 122.

§ 374. Das Antimon oder Spiessglanzmetall (*Stibium s. Antimonium*) ist im metallischen Zustande erst seit dem 15. Jahrhundert bekannt und es geschieht desselben zuerst Erwähnung in den Schriften des Benedictinermönches Basilius Valentinus, welcher um diese Zeit im St. Peterskloster zu Erfurt lebte. Das wichtigste und häufigste Antimonerz, das Spiessglanz- (wegen seiner spiessig-krystallinischen Beschaffenheit) oder Grauspiessglanzerz (eine Verbindung von Antimon und Schwefel) war schon in den ältesten Zeiten unter den Namen *στίμμι*, *στίβι* bekannt, wovon auch der gegenwärtige systematische Name *Stibium* hergenommen ist. Die Ableitung des Namens Antimon, welcher zuerst von B. Valentinus gebraucht wird, ist unbekannt. Das Antimon kommt im Mineralreiche theils gediegen, obwohl nicht häufig, theils vererzt vor, und zwar durch Sauerstoff im Weissspiessglanzerz (antimonige Säure) und im Rothspiessglanzerz (Antimonoxysulfuret), und durch Schwefel, und zwar am häufigsten, sowohl für sich allein, wie in dem schon erwähnten Grauspiessglanzerz, als auch mit andern Schwefelmetallen verbunden, so mit Schwefelblei in den verschiedenen Arten des Schwarzspiessglanzerzes (Zinkenit, Jamesonit, Plagionit, Bournonit), mit Schwefelkupfer im Kupferantimonglanz, mit Schwefeleisen im Berthierit, mit Schwefelsilber im Sprödglaserz u. s. w. Zur Gewinnung des Metalls dient besonders das Grauspiessglanzerz. Es wird durch Erhitzen des Gesteins, worin es sich eingewachsen

Antimonmetall. Dessen Vorkommen

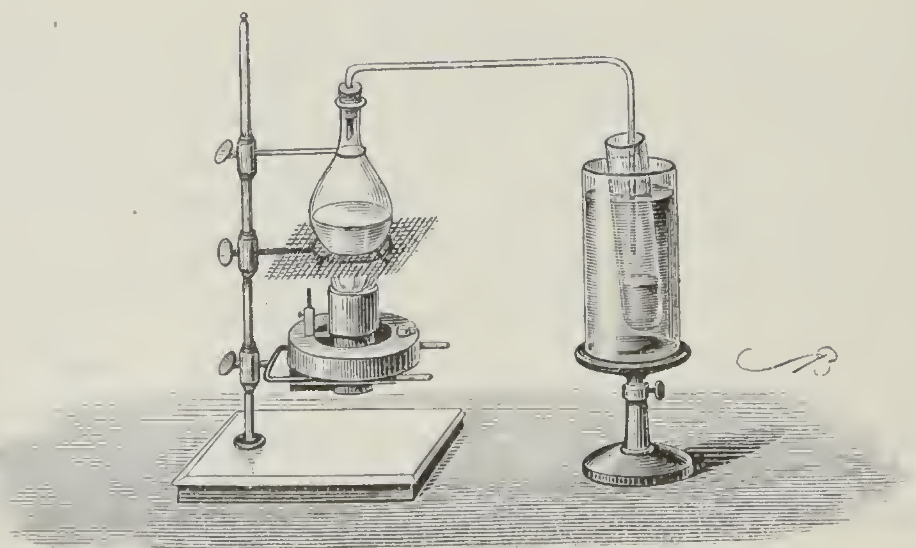
und Gewinnung.

findet, in Saigertöpfen ausgeschmolzen und unter dem Namen *Antimonium crudum* in den Handel gebracht. Behufs der Ausscheidung des Metalls werden zwei verschiedene Methoden befolgt. Das fein gepulverte Schwefelantimon wird an der Luft erhitzt (geröstet), bis der Schwefel verbrannt und das Metall oxydirt ist, worauf das oxydirte Metall durch Schmelzen mit Kohle und Pottasche in mässiger Glühhitze reducirt wird, oder das Schwefelantimon wird unmittelbar mit Eisen niedergeschmolzen, wodurch Schwefeleisen entsteht und metallisches Antimon abgeschieden wird. Das gewonnene Metall führt im Handel gewöhnlich den Namen *Regulus Antimonii* oder kurzweg *Regulus*. Die Entschwefelung findet übrigens auch beim Schmelzen des Schwefelantimons mit andern Metallen, als Zinn, Blei, Kupfer, Silber, statt, in allen Fällen enthält aber der gewonnene *Regulus* mehr oder weniger von dem Reductionsmittel, und wurde daher auch ehemals durch die sich hierauf beziehenden Beiwörter *martialis*, *jovialis*, *saturninus*, *venereus*, *lunaris* u. s. w. unterschieden.

Das Antimon des Handels ist nicht rein.

Das im Handel vorkommende Antimonmetall (es wird in grosser Menge zur Fabrikation der Buchdruckertypen verwandt) ist selten rein, sondern meistens mehr oder weniger arsen-, eisen- und bleihaltig. Das Arsen erkennt man an dem Knoblauchgeruche beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, und noch sicherer auf nassem Wege folgendermaassen: Man übergiesst in einem Platinschälchen 6 Grm. von dem höchst fein zerriebenen Metalle mit 20 Grm. reiner conc. Schwefelsäure, erhitzt das Gemeng an einem passenden Orte über der Weingeistlampe bis es unter Auftreten von schwefeliger Säure in eine weisse Masse verwandelt ist, und lässt dann erkalten. Man schweift die erkaltete Masse mittelst 30 bis 40 K.-C. reiner Salzsäure in ein Becherglas ein, lässt absetzen, giesst zunächst einige K.-C. von der klaren salzsauren Lösung in einen Reagircylinder ab, fügt ein gleiches Volum übersaurer Zinnchlorürlösung hinzu, schüttelt, senkt den Cylinder in siedendes Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren — bei Anwesenheit von Arsen trübt sich die Mischung und allmälig entsteht ein graubrauner Niederschlag von metallischem Arsen. Gegenfalls bleibt die Mischung

Fig. 128.



ungefärbt. — Der übrige Theil von der salzsauren Lösung wird nöthigenfalls behufs weiterer controlirender Prüfung in einen kleinen Destillirkolben abgegossen, letzterer mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels mit einem dreischenkeligen Dampfabführungsrohre, dessen äusserer vertikaler Schenkel innerhalb eines weiten Reagircylinders, worin etwas offic. reine Chlorwasserstoffsäure, welche nachträglich mit Schwefelwasserstoffgas eingeschwängert worden, vorgeschlagen, etwas oberhalb der Flüssigkeit ausmündet. Der Recipient selbst taucht behufs der Ab-

kühlung in ein kaltes Wasser enthaltendes Cylinderglas (Fig. 128). Man destillirt nun nahehin die Hälfte der Flüssigkeit ab — bei Vorhandensein von Arsen entsteht in der vorgeschlagenen schwefelwasserstoffhaltigen Salzsäure eine gelbe Trübung und allmälig ein ähnlicher Niederschlag, besonders wenn nach beendigter Destillation nachträglich noch Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird. Gegenfalls bleibt die vorgeschlagene schwefelwasserstoffhaltige Säure vollkommen klar und erst bei nachträglicher Verdünnung mit Wasser tritt eine geringe Fällung von orangegelbem Schwefelantimon ein. — Die sonstigen verunreinigenden fremden Metalle (Blei, Kupfer, Eisen) werden ebenfalls am sichersten durch Prüfung auf nassem Wege erkannt. Man giebt zu diesem Behufe 2 Grm. von dem höchstfein zerriebenen Metalle in einen kleinen Setzkolben, fügt die 6 bis 8fache (je nach der Concentration) Menge reiner Salzsäure hinzu, setzt einen kleinen Glastrichter auf, erwärmt den Kolben auf dem Sandbade oder innerhalb des Drahtkorbes und lässt unter Umschütteln durch den Trichter reine Salpetersäure eintröpfeln — unter Gasentwickelung geht die Lösung vor sich. Sobald diese vollständig geschehen, wird der Trichter hinweggenommen, der Inhalt des Kölbchens noch eine Zeit lang erwärmt, um die überschüssige Säure auszutreiben, dann erkalten gelassen. Vorhandenes Blei scheidet sich nun als Chlorblei in Form von platten nadelförmigen Kryställchen aus, und dies noch vollständiger, wenn die Flüssigkeit mit gleichem Volum oder mehr starken Weingeistes verdünnt wird. Man filtrirt nach einiger Zeit ab, lässt den Weingeist abdunsten, vermischt mit vielem Wasser, filtirt abermals ab, versetzt das Filtrat zunächst mit Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction, darauf mit Natriumsulfhydratlösung in Ueberschuss und stellt das Gefäss verschlossen durch längere Zeit bei Seite. Kupfer und Eisen, wenn vorhanden, scheiden sich allmälig als Schwefelmetalle aus. — Blei- und eisenfreies Antimon gewinnt man leicht durch Umschmelzen des käuflichen unreinen Metalles mit $^1/_{12}$—$^1/_8$ Schwefelantimon, wobei die genannten Metalle mit Schwefel verbunden in das Schwefelantimon übergehen, wovon eine verhältnissmässige Menge reducirt wird. Arsen lässt sich aber auf diese Weise nicht beseitigen.

Chemisch reines Antimonmetall gewinnt man, wenn nöthig, am zweckmässigsten durch Reduction von Algarothpulver (vgl. § 376). Man mischt 20 Th. von diesem genau mit 5 Th. wasserleerem kohlensauren Natron, 5 Th. wasserleerem Kochsalz und $2^1/_2$ Th. Kohlenpulver, füllt mit dieser Mischung einen hessischen Tiegel voll, bedeckt diesen mit einem Deckel und erhitzt ihn in einem Windofen allmälig bis zum starken Glühen. In dem Maasse, als die Mischung in dem Tiegel schmilzt und sich senkt, kann man noch mehr von dieser letztern nachtragen, und es ist daher nicht nothwendig, gleich von vornherein einen Tiegel von solcher Grösse zu nehmen, als zur unmittelbaren Aufnahme der ganzen zu bearbeitenden Mischung erforderlich. Sobald die gesammte Mischung im feurigen Fluss sich befindet, giesst man dieselbe in einen Giesspuckel oder eisernen Pillenmörser aus. Nach dem Erkalten trennt man durch Hammerschläge den Regulus von der Schlacke. Derselbe kann natriumhaltig sein. Man pulvert ihn, mischt mit etwa $^1/_{10}$ Algarothpulver oder Antimonsäure oder auch antimonsaurem Kali, erhitzt die Mischung in demselben oder einem neuen Tiegel unter einer Decke von Kochsalz bis zum Schmelzen, und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. Sämmtliche Schlacken kann man aufbewahren und bei einer neuen Reduction anstatt Kochsalz verwenden. Darstellung von reinem Antimon.

Das reine Antimon ist vollkommen metallglänzend, fast zinnweiss, von ausgezeichnet krystallinischem Gefüge, einem spec. Gew. = 6,7; es ist spröde und leicht zu pulvern, in schwacher Glühhitze (425° C.) schmelzbar, in hoher Temperatur flüchtig. Das Aequiv. ist nach den neuesten Untersuchungen von **Dumas** = 122, ausgedrückt durch Sb (zuweilen auch Sb oder $Sb^2$, in welchen Fällen dem Zeichen Sb der Werth 61 zukommt), doch ist ein dem Verhältnisse SbO (oder SbO oder $Sb^2O$) entsprechendes Oxyd noch nicht dargestellt worden, sondern man kennt zur Zeit nur die der phosphorigen und der Phosphorsäure entsprechenden Verbindungen, nämlich antimonige Säure = $SbO^3$ oder $Sb^2O^3$ (wenn O = 16) und Eigenschaften des reinen Antimons.

Verhalten des Antimons beim Erhitzen

Antimonsäure $SbO^5$ oder $Sb^2O^5$ (wenn O = 16). — An der Luft bis zum Schmelzen und Glühen erhitzt, so z. B. auf der Kohle vor dem Löthrohre, entzündet sich das Antimon, glüht, auch nachdem man zu blasen aufgehört, fort und verbrennt zu antimoniger Säure, die als weisser geruchloser Rauch sich verflüchtigt und rund um die glühende Probe herum krystallinisch sich niederschlägt, auch auf der Kohle in weiter Entfernung von der Probe einen weissen Beschlag absetzt, welcher beim Daraufblasen mit der Spitze der Löthrohrflamme nicht gelb wird. Antimon, welches fremde Metalle enthält, deren Oxyde nicht flüchtig sind (Eisen, Zinn, Kupfer, Blei), schmilzt schwieriger und verlöscht auch beim Aufhören des Blasens sehr bald.

und gegen Säuren.

Antimon zersetzt Wasser erst in hoher Temperatur und wird hierbei zu antimoniger Säure oxydirt; dasselbe geschieht auch, wenn es fein gepulvert mit mässig concentrirter Salpetersäure digerirt oder mit concentr. Schwefelsäure erhitzt wird. Das gebildete Oxyd wird aber von der angewandten Säure nicht gelöst (Unterschied von Wismuth), wohl aber durch eine Auflösung von Weinsäure. Von wässeriger Chlorwasserstoffsäure wird gepulvertes Antimon auch in der Wärme kaum angegriffen, obwohl Schwefelantimon dadurch zersetzt und zu Antimonchlorür gelöst wird. Das beste Lösungsmittel für Antimonmetall ist Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatze von Salpetersäure.

Verhalten der Chlorantimonlösung gegen Reagentien.

§ 375. Wird die in der zuletzt erwähnten Weise gewonnene Antimonlösung nachträglich noch mit etwas Antimonpulver digerirt, so dass etwas von letzterem ungelöst bleibt, so enthält die abgegossene klare Flüssigkeit Antimonchlorür oder antimoniges Chlorid ($SbCl^3$) in salzsaurer Lösung. Sie wird beim Verdünnen mit Wasser milchig durch Abscheidung von Antimonoxychlorür (Algarothpulver § 376); Weinsäure hebt die Trübung wieder auf (Unterschied von Chlorwismuth), Schwefelwasserstoff bringt in der klaren Lösung einen orangerothen Niederschlag hervor, und dies ist besonders für Antimon charakteristisch, da kein anderes Metall unter gleichen Umständen durch Schwefelwasserstoff mit ähnlicher Farbe dauernd niedergeschlagen wird. Der Niederschlag, hydratisches Schwefelantimon, ist in einer Auflösung von officinellem kohlensauren Ammoniak fast unlöslich, in einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali ganz unlöslich (Unterschied vom entsprechenden Arsenniederschlag), leicht löslich dagegen in Schwefelammoniumflüssigkeit und auch leicht zersetzbar durch erwärmte Chlorwasserstoffsäure (weiterer Unterschied vom entsprechenden Schwefelarsenniederschlag, welcher unter gleichen Verhältnissen nicht oder nur sehr unbedeutend zersetzt und daher auch nicht gelöst wird). Ein ähnlicher, aber viel dunkler rother Niederschlag wird auch hervorgebracht, wenn zu einer erwärmten salzsauren Antimonlösung eine Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron allmälig zugefügt wird, wobei allerdings ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure vermieden werden muss (vgl. § 384). — Aetzkali und Aetznatronlauge bringen in der Antimonchlorürlösung einen voluminösen weissen Niederschlag hervor, welcher durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird; Höllensteinlösung fällt dann solche Lösung schwarz (Silberoxydul, welches bei nachherigem Zusatz von Aetzammoniak nicht verschwindet); Schwefelwasserstoff und ebenso Schwefelammonium dagegen lassen die alkalische Lösung ungetrübt (Unterschied von Zink und Blei). — Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Wismuth, Kupfer fällen aus der salzsäurehaltigen Antimonchlorürlösung das Antimon als ein schwarzes Pulver metallisch nieder (am besten bedient man sich zu solcher Ausfällung des Antimons in metallischem Zustande eines Streifens reinen Zinns). Taucht man in eine starkverdünnte salzsäurehaltige Antimonlösung, welche aber frei ist von Salpetersäure, einen Streifen zusammengerollten Platinblechs und darauf einen Zinkstab innerhalb des letzteren, so überzieht sich die Platinfläche bald oder nach kurzer Zeit mit einer Schicht reducirten Antimons, welche je nach der geringeren oder grösseren Menge des letzteren braun, braunschwarz bis schwarz

erscheint. Diese Reaction, auf welche zuerst Fresenius aufmerksam gemacht, ist für Antimon äusserst charakteristisch und empfindlich, denn sie kommt bei einer Lösung, welche nur $^1/_{10000}$ Antimon (2 Milligramme in 20 K.-C.) enthält, nach noch wenig mehr als 2 Minuten zum Vorschein. Der Ueberzug haftet fest an das Platin, so dass man letzteres nach Entfernung der Flüssigkeit und des Zinks mit Wasser abspülen kann. Reine officinelle Salzsäure löst ihn bei kürzerer Einwirkung weder in der Kälte noch in der Wärme auf, wohl aber wenn dazu mittelst ein Glasstabes ein Tropfen Iodtinctur zugesetzt wird. Die vom blank gewordenen Platin abgegossene Flüssigkeit giebt nun beim Vermischen mit einer angemessenen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers die deutliche Antimonreaction. — Metalle, welche mit einer Auflösung von Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure in Berührung gleichzeitig mit dem Antimon auch den Wasserstoff reduciren, z. B. Zink, bedingen, wenn sie mit chlorantimonhaltiger Chlorwasserstoffsäure in Wechselwirkung gebracht werden, hierdurch das gleichzeitige Auftreten von Antimon und Wasserstoff, und in Folge dessen das Auftreten von Antimonwasserstoffgas, welches durch gewisse besondere Eigenthümlichkeiten charakterisirt ist, so dass die Gegenwart desselben auch dann leicht erkannt werden kann, wenn es dem Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge beigemischt sich findet. — Man benutzt dieses Auftreten von antimonwasserstoffhaltigem Wasserstoffgase und dessen bei weiterer Prüfung sich kundgebenden besondern Eigenthümlichkeiten wesentlich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Erkennung von Antimon in Flüssigkeiten, welche wegen anderweitiger fremder Einmengungen nicht unmittelbar mit den geeigneten Reagentien geprüft werden können (vgl. Handb. der angew. gerichtlich-chemischen Analyse etc. 1873. S. 131 u. ff.).

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Antimon als Schwefelantimon ausgefällt und dieses durch Oxydation mittelst stärkster Salpetersäure und nachherigen Glühens, oder unmittelbar durch Glühen mit der 30fachen Menge reinen Quecksilberoxyds in einem Porcellantiegel in antimonsaure antimonige Säure ($SbO^3$, $SbO^5$) übergeführt, welche Verbindung beim Glühen an der Luft weder flüchtig noch zersetzbar ist (vgl. Bunsen in v. Liebig's Ann. B. 106, S. 3). Quantitative Bestimmung des Antimons.

---

Antimon bildet mit Sauerstoff, mit Chlor und mit Schwefel verbunden die Grundlage mehrerer pharmaceutisch-wichtigen Präparate, welche im Nachfolgenden näher besprochen werden sollen.

## 1. Antimon und Sauerstoff.

Wir kennen zur Zeit, wie schon oben erwähnt, zwei bestimmte Verbindungen von Antimon mit Sauerstoff, welche den Namen antimonige Säure, $= SbO^3$ oder $Sb^2O^3$ (wenn $O = 16$) (gleibedeutend mit Antimonoxyd), und Antimonsäure $= SbO^5$ oder $Sb^2O^5$ erhalten haben, ferner eine Verbindung dieser beiden unter einander, also antimonsaure antimonige Säure, nämlich $SbO^3, SbO^5$ oder $Sb^2O^3, Sb^2O^5$. Von den älteren Chemikern wurde dieser Körper als eine selbstständige mittlere Oxydationsstufe $= SbO^4$ oder $Sb^2O^4$ betrachtet und antimonige Säure genannt; derselbe besitzt keinerlei brechenerregende Wirksamkeit, muss daher von der zuerst genannten antimonigen Säure, welche den wesentlich wirksamen Bestandtheil des Brechweinsteins bildet, wohl unterschieden werden. Antimon-Sauerstoffverbindungen.

### a. Antimonige Säure.



$SbO^3 = 146$ oder $Sb^2O^3 = 292$.

(*Acidum stibiosum s. Oxydum stibicum, Stibium oxydatum emeticum.*)

Antimonige Säure auch Antimonoxyd genannt.

§ 376. Die antimonige Säure wird fertig gebildet im Mineralreiche angetroffen und wird von den Mineralogen Weissspiessglanzerz und auch Antimonblüthe genannt, doch werden in Bezug auf Krystallform zwei Varietäten davon unterschieden, nämlich tesserales (Senarmontit) und prismatisches (Valentinit) Weissspiessglanzerz. Künstlich wird die antimonige Säure dargestellt a. auf trockenem Wege durch Verbrennen von Antimon bei beschränktem Luftzutritt, wo dieselbe in Form von silberglänzenden Nadeln (*Flores Antimonii argentei*) auftritt, und durch Zusammenschmelzen von durch Rösten von Schwefelantimon gewonnener antimonsaurer antimoniger Säure mit Schwefelantimon ($9SbO^4 + SbS^3 = 3SO^2 + 10SbO^3$), wobei die entstandene antimonige Säure eine durchscheinende glasige Masse darstellt; b. auf nassem Wege durch Behandlung von sehr fein gepulvertem Antimon mit mässig verdünnter Salpetersäure in der Wärme (*Stibium oxydatum griseum Ph. Bor. Ed. VI.*) und durch Einwirkung von Wasser auf antimoniges Chlorid (Antimonchlorür). Die letztere Gewinnungsweise ist wohl die in pharmaceutischen Laboratorien fast ausschliesslich übliche und wird folgendermaassen ausgeführt:

Gewinnung von antimoniger Säure auf nassem Wege.

Eine beliebige Menge von einer salzsauren Lösung von antimonigem Chlorid oder sogenannter flüssiger Spiessglanzbutter (*Liquor Stibii chlorati Ph. Germ.* 1872) wird in einem passenden Gefässe mit der 15fachen Menge heissen gemeinen Wassers vermischt. Unter Wasserzersetzung geht das antimonige Chlorid in Chlorwasserstoff und antimonige Säure über ($SbCl^3 + 3HO = 3HCl + SbO^3$), welche, mit einer gewissen Menge (etwa 10 %) unzersetzt gebliebenen Chlorantimons verbunden, in Gestalt eines Anfangs voluminösen amorphen weissen Niederschlages sich ausscheidet, aber bald in ein schweres krystallinisches Pulver (ehemals *Pulvis Algarothi* und auch *Mercurius Vitae* genannt) übergeht. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, lässt wieder absetzen und giesst abermals ab. Nachdem man diese Operation noch 1—2mal mit Anwendung von destillirtem Wasser wiederholt hat, wird der Niederschlag in eine Porcellanschaale gebracht, diese auf das Dampfbad gesetzt und behutsam unter Umrühren mit einem Porcellanspatel soviel von einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt, bis eine dauernde alkalische Reaction eintritt. Unter Aufbrausen wird das rückständige Chlorür in Oxyd und das Natron in Chlornatrium verwandelt. Die dadurch chlorfrei gewordene antimonige Säure wird endlich in derselben Schaale wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet.

Eigenschaften und chemisches Verhalten der antimonigen Säure.

§ 377. Die sublimirte antimonige Säure (*Flores Antimonii*) bildet farblose glänzende Krystalle, und zwar prismatische Nadeln mit kleinen Oktaëdern untermengt. Das auf nassem Wege gewonnene Präparat ist ein mehr oder weniger rein weisses krystallinisches Pulver, welches jedoch auch nach sehr langem Auswaschen noch Spuren von Natron (als antimonigsaures Natron) zurückhält. Sie ist geruch- und fast geschmacklos, ohne Wirkung auf feuchtes Lackmuspapier, besteht in 100 Th. aus 83,4 Antimon und 16,6 Sauerstoff, schmilzt in der Wärme ziemlich leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit (wesentlicher Unterschied von der älteren antimonigen Säure oder antimonsauren antimonigen Säure und der Antimonsäure, welche

nicht schmelzen), die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Geschieht die Erhitzung bei Abschluss der Luft, so kann sie vollständig verflüchtigt und in glänzenden nadelförmigen Kryställchen sublimirt erhalten werden. Bei Luftzutritt dagegen verwandelt sie sich durch Sauerstoffaufnahme theilweise in antimonsaure antimonige Säure. Sie ist in Wasser, Essig- und Salpetersäure nur in sehr geringer Menge, in Lösungen von Weinsäure und weinsauren Alkalien dagegen reichlich löslich. Durch Salzsäure wird sie in antimoniges Chlorid verwandelt und als solches von der überschüssigen wässerigen Säure gelöst. Wird diese Lösung zunächst mit Wasser, zu welchem man etwas Weinsäure zugesetzt hat, damit keine Trübung eintrete, und darauf mit einer Lösung von Iodkalium, welches frei ist von iodsaurem Kali, versetzt, so bleibt die Mischung ungefärbt, ist aber Antimonsäure gleichzeitig vorhanden, so färbt sich das Gemisch durch Ausscheidung von Iod mehr oder weniger bräunlich gelb, was darauf beruht, dass ein der Antimonsäure entsprechendes Antimoniodid nicht existirt, das in der Lösung enthaltene Antimonchlorid folglich mit dem Iodkalium in Chlorkalium, antimoniges Iodid und freies Iod sich umsetzt (nämlich: $SbCl^5 + 5KI = 5KCl + SbI^3 + 2I$). — Fügt man zu erwärmter verdünnter Kali- oder Natronlösung antimonige Säure zu, so wird sie leicht zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, worin Schwefelwasserstoff keine (Unterschied von einer alkalischen Blei- und Zinkoxydlösung), eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd dagegen sogleich eine tiefschwarze Fällung (Silberoxydul) veranlasst, welche durch Aetzammoniak nicht verschwindet. — Aetzammoniakflüssigkeit löst antimonige Säure nicht auf, übergiesst man aber dieselbe mit einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Höllenstein und erwärmt gelinde, so entsteht ebenfalls schwarzes Silberoxydul, und die antimonige Säure ist, wie im Vorhergehenden, ganz oder zum Theil in Antimonsäure übergegangen. — Antimonige Säure und das entsprechende Schwefelantimon (antimoniges Sulfid) lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, ohne irgend eine wechselseitige Zersetzung zu erleiden. Dat Geschmolzene erstarrt beim Erkalten zu einem rothen Glase (*Vitrum Antimonii*), dessen Farbe um so dunkler ausfällt, jemehr Schwefelantimon zugesetzt worden ist. Enthielt die antimonige Säure Antimonsäure, so wird diese hierbei unter Bildung von schwefeliger Säure, welche gasförmig entweicht, zu antimoniger Säure reducirt ($2SbS^3 + 9SbO^5 = 6SO^2 + 11SbO^3$, unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für O und S), welches mit dem etwa noch vorhandenen Schwefelantimon zusammenschmilzt. Man benutzt, wie schon oben angedeutet, dieses Verhalten um im Grossen die durch Rösten von Schwefelantimon an der Luft gewonnene Spiessglanzasche (*Cinis Antimonii*), welche im Wesentlichen aus antimonsaurer antimoniger Säure und unzersetztem Schwefelantimon besteht, in antimonige Säure überzuführen. Der etwaige Rückhalt der also gewonnenen antimonigen Säure an Schwefelantimon ist bei Verwendung derselben zur Fabrikation von Brechweinstein ohne Nachtheil, denn es bleibt bei der Digestion des fein gepulverten Spiessglanzglases mit Weinstein und Wasser ungelöst zurück.

*Vitrum Antimonii.*

*Cinis Antimonii.*

**Erkennung und Prüfung der antimonigen Säure.**

Man erkennt die antimonige Säure als solche und rücksichtlich ihrer Reinheit, wenn sie nicht selbst bereitet wurde, leicht an dem Zusammentreffen der obigen Verhältnisse. Die Abwesenheit von Arsen ergiebt sich, wenn man etwas davon mit trockenem kohlensauren Natron gemischt auf der Kohle in der innern Löth-

rohrflamme erhitzt — die antimonnige Säure wird reducirt und liefert Metallkugeln, welche, so lange sie glühen, einen weissen Rauch ausstossen, dabei aber keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, was bei einem arsenhaltigen Präparate der Fall ist. Oder man löst etwa 1 Grm. von dem Präparate in der 20 bis 30fachen Menge reiner Salzsäure auf, behandelt einen Theil von dieser Lösung mit übersaurer Zinnchlorürlösung und unterwirft den Rest der Destillation (vgl. S. 708).

### b. Antimonsäure.



$SbO^5 = 162$ oder $Sb^2O^5 = 324$.

(*Acidum stibicum.*)

Antimonsäure.

§ 378. Die Antimonsäure existirt, wie zuerst Frémy nachgewiesen, ähnlich wie die Zinnsäure, in zwei verschiedenen Modificationen, welche man als gewöhnliche Antimonsäure oder Antimonsäure schlechthin, und Metantimonsäure unterscheidet. Die erstere entsteht bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder von officineller Salpetersäure mit einem Zusatze von Salzsäure auf feingepulvertes Antimon in der Wärme oder durch Schmelzen von Antimonmetall mit Salpeter, die letztere durch Zersetzung von Antimonchlorid ($SbCl^5$) durch Wasser oder durch Schmelzen von Antimonsäure oder antimonsaurem Kali mit Kalihydrat im Silbertiegel, oder endlich durch Zersetzung einer Lösung von Goldschwefel in Kalilauge durch Kupferoxydhydrat. Die Antimonsäure ist 1 basisch, die Metantimonsäure ist 2 basisch. Die wässerige Lösung von metantimonsaurem Kali fällt die Lösung von Natronsalzen, durch Erzeugung von sehr wenig löslichem metantimonsauren Natron; die wässerige Lösung von antimonsaurem Kali zeigt dieses Verhalten nicht, daher auch die Anwendung des metantimonsauren Kalis als Reagens auf Natronsalze.

Darstellung von Antimonsäure mittelst Salpetersäure,

Bereitung von gewöhnlicher Antimonsäure, 1. mittelst Salpetersäure: man übergiesst in einer Porcellanschaale höchst feingepulvertes Antimonmetall mit der 6fachen Menge officineller Salpetersäure, erwärmt unter Umrühren mit einem Porcellanspatel, fügt dabei von Zeit zu Zeit ein wenig Salzsäure zu, bis alles graue Metallpulver verschwunden, und setzt das Erwärmen fort bis zur Entfernung aller überschüssigen Salpetersäure. Der Rückstand ist $SbO^5HO$ und geht bei mässiger Erhitzung in wasserleere Säure über.

mittelst Salpeter

2. mittelst Salpeter: 1 Theil feingepulvertes Antimonmetall wird mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. salpetersaurem Kali innig gemischt, die Mischung etwas erwärmt und nun löffelweise in einen zwischen Kohlen bis zum starken Glühen erhitzten hessischen Schmelztiegel eingetragen, wobei man nach jedesmaligem Eintragen einer Portion den Tiegel bedeckt und die nächste Portion nicht eher nachfolgen lässt, als bis alles Graue verschwunden. Nachdem die ganze zur Verarbeitung bestimmte Quantität des Gemisches eingetragen worden, wofern nämlich der Tiegel dieselbe zu fassen vermag, wird der Tiegel bedeckt, ganz mit Kohlen umgeben und auf den Ofen der Dom aufgesetzt, damit das Ganze nachträglich noch dem Einflusse einer hohen Temperatur ausgesetzt bleibe. Sobald die Kohlen niedergebrannt sind, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und entleert den teigigen Inhalt mit Hilfe eines eisernen Spatels in einen trockenen blanken eisernen Kessel. Die erkaltete Masse, im Wesentlichen ein Gemeng aus antimonsaurem Kali, salpetrigsaurem Kali und unzersetztem Salpeter, führte ehemals den Namen: unausgewaschener schweisstreibender Spiessglanz (*Antimonium diaphoreticum non ablutum*). Wird nun diese Masse in einem Porcellanmörser mit Ausguss portion-

*Antimonium diaphoreticum.*

weise mit Wasser fein zerrieben, der Brei in einen Topf abgegossen, absetzen gelassen, darauf die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgelassen, diese Operation nach Aufgiessen von frischem Wasser noch einige Male wiederholt, der Niederschlag endlich auf ein Seihetuch von weisser Leinwand gebracht, nach dem Abtropfen aller Flüssigkeit noch einige Male durch Aufgiessen von reinem Wasser ausgesüsst und endlich auf unglasirten Thonplatten in mässiger Wärme getrocknet, so bleibt als Rückstand saures antimonsaures Kali ($KO\,2SbO^5\,6HO$, Guibourt, = 425,2 oder $K^2O\,2Sb^2O^5\,6H^2O$ oder $(SbO^3K)^2Sb^2O^5\,6H^2O$ = 850,4), *Kali stibicum Ph. bor. ed. VI.*, welches ehemals den Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum* führte. Es ist, zerrieben, ein weisses geruchloses Pulver, wird beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs blassgelb, schmilzt schwierig, giebt weisse Dämpfe und endlich Metallkugeln, welche während des Glühens ebenfalls einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron geht die Reduction noch viel leichter vor sich.

Die beim Auswaschen des antimonsauren Kalis erhaltene Auswaschflüssigkeit enthält salpetersaures und salpetrigsaures Kali und ausserdem etwas metantimonsaures Kali, daher sich auch beim Zusatze einer Säure daraus rothgelbe salpetrigsaure Dämpfe entwickeln und ein weisser Niederschlag von hydratischer Metantimonsäure entsteht. Der durch Verdunsten bis zur Trockne gewonnene Salzrückstand war früher unter dem Namen *Nitrum stibiatum s. Kali nitricum stibiatum* officinell. *Nitrum stibiatum.*

Wird das Auswaschen des rohen antimonsauren Kalis weniger weit fortgesetzt und der Rückstand, nachdem das salpetrigsaure Salz entfernt ist, in einem blanken eisernen Kessel längere Zeit mit reinem Wasser gekocht, unter zuweiligem Ersatze des verkochten Wassers, so geht dasselbe zum grossen Theil in Lösung über. Es bleibt nur eine verhältnissmässig geringe Menge eines übersauren Salzes zurück, gemengt mit den Oxyden der Metalle, womit das angewandte Antimon verunreinigt gewesen war, wenn ursprünglich nicht ganz reines Metall benutzt wurde. Das etwa vorhanden gewesene Arsen dagegen ist als arsensaures Kali in den anfänglichen Auswaschflüssigkeiten, somit auch in das *Nitrum stibiatum*, übergegangen. Wird die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit abgegossen und im Wasserbade verdunstet, so bleibt eine gummige Masse zurück, welche an der Luft vollends ausgetrocknet die Zusammensetzung $KOSbO^5\,5HO$ oder $(SbO^3K)^2 + 5H^2O$ hat. Wird durch die Flüssigkeit ein Kohlensäuregasstrom geleitet, so fällt das oben erwähnte saure Salz ($KO\,2SbO^5 + 6HO$) in vollkommen reinem Zustande nieder. Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure im Uebermaass angewandt, scheiden reines Antimonsäurehydrat ab, welches im lufttrockenen Zustande 5 Molec. Wasser enthält, wovon bei mässiger Erwärmung $^4/_5$ entweichen. Es führte in dieser Weise gewonnen ehemals den Namen *Materia perlata Kerkringii.*

Das Antimonsäurehydrat ist ein blendend weisses Pulver, ohne Geruch und Geschmack, obwohl feuchtes Lackmuspapier röthend, giebt in schwacher Glühhitze das Hydratwasser ab und wird in wasserfreie Säure übergeführt, welche eine hellcitrongelbe Farbe besitzt; bei stärkerem Erhitzen kehrt die weisse Farbe zurück, indem die Antimonsäure unter Abgabe von $^1/_5$ ihres Sauerstoffs zu antimonsaurer antimoniger Säure (antimonige Säure der älteren Chemiker) reducirt wird, welche dann keine weitere Veränderung erleidet. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Antimonsäure nicht gelöst, wohl aber durch Salzsäure in der Wärme, doch weit schwieriger als antimonige Säure. Die Lösung ist ohne Wirkung auf Goldchlorid (Unterschied von der entsprechenden Lösung der antimonigen Säure, welche metallisches Gold abscheidet), färbt sich beim Zusatze von mit Salzsäure versetzter und dabei ungefärbt gebliebener Iodkaliumlösung gelb, dann gelbbraun durch abgeschiedenes Iod (weiterer Unterschied von der mittelst antimoniger Säure gewonnenen Lösung). Schwefelwasserstoff bringt darin, wie in der Lösung der antimonigen

Eigenschaften und chemisches Verhalten des Antimonsäurehydrats.

Ueberführung der Antimonsäure in antimonsaure antimonige Säure und

Säure, einen orangegelben Niederschlag hervor, nur etwas langsamer, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Auflösungen von ätzendem und kohlensaurem Kali lösen nur wenig davon auf; Salmiakgeist nimmt nichts auf. In Wasser vertheilter Weinstein mit Antimonsäurehydrat digerirt, löst es zu einer trüben Flüssigkeit auf, welche beim Verdunsten eine trübe gelbliche Masse zurücklässt, während dagegen antimonsaure antimonige Säure unter gleichen Verhältnissen zunächst Brechweinstein liefert. — Mit fein gepulvertem metallischen Antimon und ebenso mit Schwefelantimon gemischt und erhitzt, wird die Antimonsäure zu antimoniger Säure reducirt (vgl. S. 713). Aehnlich verhält sich auch die antimonsaure antimonige Säure (vgl. § 376).

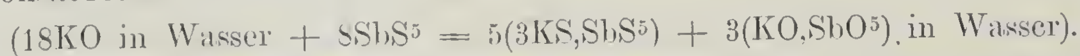
in antimonige Säure.

Metantimonsäure.

§ 379. Bereitung von Metantimonsäure 1. mittelst Antimonchlorids: Man stellt zu diesem Behufe eine Auflösung von Antimonchlorid in wässeriger Salzsäure dar, indem man ein Gemisch aus 5 Gewichtstheilen flüssigem antimonigen Chlorid von 1,35—1,40 spec. Gew. (*Stibium chloratum solutum*) und 2 Gewichtstheilen roher concentrirter Salzsäure in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden oder in einer Porcellanschaale unter einem gut ziehenden Schornstein oder in freier Luft erwärmt und darauf rohe concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zufügt, so lange als noch Aufbrausen und Entwickelung von salpetrigen Dämpfen stattfindet, oder man leitet in die Lösung des antimonigen Chlorids Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Goldchloridlösung reagirt. Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung von Antimonchlorid wird unter Umrühren mit dem 20fachen Gewichte gemeinen Wassers vermischt, wobei unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoff und Antimonsäurehydrat ($SbCl^5 + 5HO = 5HCl + SbO^5 + Aq.$) entstehen. Letzteres scheidet sich in Gestalt eines voluminösen blendendweissen amorphen Niederschlages aus, welcher nicht dicht und krystallinisch wird. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf, lässt abermals absetzen, giesst wieder ab und wiederholt diese Operation noch einige Male. Endlich wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt und so lange ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Silberlösung reagirt. Man lässt dann auf unglasirten Thonplatten trocknen. Das trockene Präparat ist Metantimonsäurehydrat = $2HO,SbO^5$ = oder $Sb^2O^7H^4$.

2. Mittelst gewöhnlicher Antimonsäure. Wird Antimonsäurehydrat, wie man es durch Behandlung von Antimonmetall mit Salpetersäure und etwas Salzsäure enthält, oder auch antimonsaures Kali mit der dreifachen Menge Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so ist hierdurch die Antimonsäure in Metantimonsäure übergeführt worden, und die geschmolzene Masse wird durch Wasser fast vollständig aufgenommen. Beim langsamen Abdampfen scheidet sich das Salz in warzigen, leicht zerfliesslichen Krystallen aus, wovon die stark alkalische Mutterlauge abgegossen wird. Die Lösung erzeugt in Lösungen von Natronsalzen eine körnige krystallinische Fällung und unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom gummösen antimonsauren Kali. Dasselbe Salz kann auch

3. mittelst Goldschwefels dargestellt werden: Man verdünnt 1 Theil officinelle Aetzkalilösung mit 4 Th. Wasser, erwärmt, etwas und trägt allmälig Goldschwefel (Antimonsulfid) ein, so lange es unter Entfärbung aufgenommen wird. Es entstehen durch partiellen Wechseltausch der Bestandtheile des Kaliumoxyds und des Antimonsulfids zwei Salze, sauerstoffantimonsaures Kali und schwefelantimonsaures Schwefelkalium



$$(18KO \text{ in Wasser} + 8SbS^5 = 5(3KS,SbS^5) + 3(KO,SbO^5) \text{ in Wasser}),$$

welche beide in der Lösung verbleiben. Indem man nun zu dieser, während sie noch heiss ist, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat zufügt, bis eine abfiltrirte kleine Probe in verdünnter Bleizuckerlösung nicht ferner mehr eine farbige, sondern eine rein weisse Trübung hervorruft, wird das Kupferoxyd in Schwefelkupfer und das Schwefelsalz in Sauerstoffsalz übergeführt. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so wird vom Schwefelkupfer abfiltrirt. Das Filtrat ist eine Lösung von metantimon-

saurem Kali ($KOHO,SbO^5 + 6HO$ = 272,2 oder $Sb^2O^7H^2K^2 + 6H^2O$ = 544,4) und überschüssigem Kali, welches letztere wie im Vorhergehenden entfernt werden kann. — Die reine Lösung giebt, wie erwähnt, beim Zusammenbringen mit Auflösungen von Natronsalzen, namentlich von salpetersaurem, phosphor- und borsaurem Natron, sowie von Chlornatrium, wenn auch nicht immer sogleich, doch bei längerem Stehen, einen anfangs flockigen, dann körnig krystallinischen Niederschlag, der zum Theil sich fest an die Wände des Glases ansetzt. Dieser Niederschlag ist saures metantimonsaures Natron = $NaOHO,SbO^5 + 6HO$ oder $Sb^2O^7H^2Na^2 + 6H^2O$, bedarf mehr denn 1000 Th. Wasser zur Lösung, und auf dessen Bildung beruht eben die Anwendung einer in der einen oder der anderen Weise bereiteten Lösung von metantimonsaurem Kali als Reagens auf Natronsalze in Lösungen, welche durch aufgelöstes kohlensaures Kali keine Fällung erleiden oder, wenn eine solche eintritt, vorgängig durch letzteres in der Wärme ausgefällt und dann wieder klar filtrirt worden sind.

Das Metantimonsäurehydrat verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich dem Antimonsäurehydrat, löst sich aber leichter in Säuren, auch etwas in Wasser und auch in wässerigem Ammoniak und wird aus beiden letzteren Lösungen durch Säuren abgeschieden. Es ist übrigens wenig beständig und verwandelt sich auch innerhalb Wasser allmälig in gewöhnliches Antimonsäurehydrat.

---

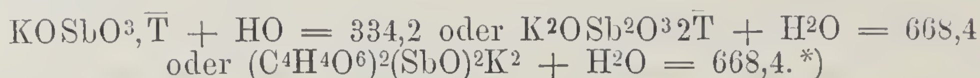
§ 380. Die Metantimonsäure und die Antimonsäure verhalten sich in der Wärme und ebenso beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre ohne und mit Soda vollkommen gleich und können im Allgemeinen an diesen Verhältnissen leicht erkannt werden. Für sich erhitzt, wird die weisse Probe anfangs gelb (indem das Hydratwasser entweicht), dann wieder weiss (durch Ueberführung in antimonsaure antimonige Säure), schmilzt nicht, giebt auch keine Metallkörner, doch bedeckt sich in der Reductionsflamme die Kohle um die Probe herum mit einem weissen Beschlage. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und dann durchgeglüht, färbt sich die Probe schmutzig dunkelgrün, verhält sich daher in mehreren Beziehungen einigermaassen dem Zinkoxyd ähnlich. — Mit Soda erhitzt, werden dagegen die Antimonsäuren leicht zu Metall reducirt, welches an seinem weiteren Verhalten leicht als Antimon erkannt werden kann. Mit Anwendung von Cyankalium geht die Reduction noch viel leichter vor sich, doch erhält man kein metallisches Sublimat, wenn der Versuch im Glaskölbchen mit Cyankalium und Magnesit (um die Schmelzung zu verhindern) ausgeführt wird, es sei denn, dass das Präparat arsenhaltig war. — Um das eine oder das andere Präparat auf antimonige Säure zu prüfen, zerreibt man etwas davon mit Wasser zu einem milchigen Tropfen, den man auf einem Porcellanscherben eintrocknet und dann mit ammoniakalischer Silberlösung übergiesst und gelinde erwärmt — bei Vorhandensein von antimoniger Säure entsteht ein dunkelschwarzer Flecken (R. Bunsen). — Wird etwas von der einen oder der andern Antimonsäure in einem Silbertiegel mit der 3- bis 4fachen Menge Kalihydrat geschmolzen, die erkaltete Masse dann in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zugefügt, so entsteht keinerlei Fällung (Abwesenheit von Blei- und Zinkoxyd). Bei nachherigem Zusatze einer Säure entsteht ein orangefarbener Niederschlag.

Erkennung der Antimonsäuren.

Prüfung auf antimonige Säure.

Wird antimonsaure antimonige Säure, sogenanntes Antimonweiss, in gleicher Weise behandelt, und die Erhitzung nicht länger unterhalten, als gerade zur Schmelzung erforderlich war, die erkaltete Masse hierauf mit Wasser aufgenommen und Höllensteinlösung zugefügt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher durch Aetzammoniak nicht verschwindet. Dieser Nachweis von antimoniger Säure kann aber fehlschlagen, wenn die Schmelzung beim Zutritte der Luft längere Zeit angedauert hat, in Folge des vollständigen Ueberganges der antimonigen Säure in Antimonsäure.

### c. Weinsaures Antimonoxyd-Kali.



$KOSbO^3,\bar{T} + HO = 334{,}2$ oder $K^2OSb^2O^3 2\bar{T} + H^2O = 668{,}4$
oder $(C^4H^4O^6)^2(SbO)^2K^2 + H^2O = 668{,}4$.*)

(Brechweinstein, Antimonweinstein. *Tartarus emeticus s. stibiatus, Stibio-Kali tartaricum, Tartras stibioso-kalicus.*)

Bereitung von Brechweinstein.

§ 381. Der Brechweinstein enthält als wesentlich wirksamen Bestandtheil antimonige Säure, welche aber darin der Weinsäure gegenüber als Base sich verhält, daher auch die Benennung weinsaures Antimonoxyd-Kali. In pharmaceutischen Laboratorien bereitet man denselben am zweckmässigsten mit Anwendung von reiner aus Algarothpulver dargestellter antimoniger Säure und verfährt dabei folgendermaassen:

Man erwärmt in einer Porcellanschaale von angemessener Grösse im Dampf- oder Sandbade oder über freiem Feuer, wenn die Schaale umstrickt ist, 60 Th. destillirtes Wasser bis nahe zum Sieden oder in letzterem Falle bis zum Sieden und trägt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem Porcellanspatel eine innige Mischung aus 5 Theilen von der erwähnten antimonigen Säure und 6 Th. kalkfreiem gereinigten Weinstein allmälig ein. Die Auflösung geht ziemlich rasch vor sich. Nachdem die ganze Mischung eingetragen, wird mit dem Erwärmen und Umrühren noch eine Zeitlang fortgefahren, unter zuweiligem Ersatze des verdunsteten Wassers durch Zugiessen von heissem Wasser, und darauf die Flüssigkeit heiss filtrirt, wobei man die Vorsicht gebraucht, den Filtrirapparat vorher zu erwärmen und das zum Auffangen des Filtrats bestimmte Gefäss in heisses Wasser zu stellen, damit, so lange die Filtration dauert, keine Krystalle sich abscheiden. Sobald alle Flüssigkeit abgeflossen ist, wird die Schaale und das Filter mit etwas heissem Wasser nachgespült, darauf die erstere gereinigt, das gesammte heisse Filtrat hineingegossen, im Dampf- oder Sandbade so weit verdunstet, bis eine Salzhaut sich zu bilden beginnt, oder bis ungefähr nur noch $^2/_3$ von der ursprünglich genommenen Wassermenge übrig ist, und dann die Schaale nebst Inhalt an einem kühlen Orte langsam erkalten gelassen. Nach 12—24 Stunden wird die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Krystallen abgegossen, letztere werden herausgenommen, die Mutterlauge wird in die Schaale zurückgegeben, verdunstet und abermals zum Krystallisiren hingestellt. Die gesammten Krystalle werden hierauf in einem Trichter, dessen untere Oeffnung lose verschlossen ist, durch Uebergiessen mit einer geringen Menge reinen kalten Wassers abgespült, nach dem Abtropfen aller Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier in ganz gelinder Wärme trocknen gelassen und als solche aufbewahrt oder durch Zerreiben in einem Porcellanmörser unter zuweiligem Besprengen mit wenig Weingeist, um lästiges und schädliches Stauben zu vermeiden, in das feinste Pulver verwandelt, welches auf diese Weise gewonnen, aus durch die Lupe erkennbaren Krystallbruchstückchen besteht.

Die Verwandelung in ein gleichmässig feines Pulver, was bei der Verwendung desselben zur Bereitung der Brechweinsteinsalbe im Interesse des Kranken sehr wichtig ist, kann übrigens auch auf die Art bequemer und sicherer bewerkstelligt werden, dass man die Krystalle, ohne sie zu trocknen, in der dreifachen Menge heissen Wassers löst und diese Lösung in das 2—3fache Volum höchst rectificirten Weingeistes langsam und unter Umschütteln giesst. Der Brechweinstein fällt sogleich als blendendweisses Pulver nieder, welches in einem Filter gesammelt und nach Abfluss des Weingeistes auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft ge-

---

*) In dieser modernen Formel figurirt (SbO) als präsumirtes und mit dem Namen Antimonyl bezeichnetes Radical, daher auch von dieser Hypothese ausgehend die dem Brechweinstein beigelegte rationelle Bezeichnung: Weinsaures Antimonyl-Kalium (*Tartrate d'Antimonyle et de Potassium*).

trocknet wird. Durch die Lupe betrachtet, zeigt es sich als aus sehr kleinen oktaëdrischen und tetraëdrischen Krystallen bestehend. — Aus dem weingeistigen Filtrate kann durch Abdestilliren aus einem Glaskolben im Wasserbade der Weingeist wieder gewonnen werden.

§ 382. Der Brechweinstein stellt entweder glänzende, farblose, durchscheinende, zuweilen aber auch porcellanartig matte und mürbe, scheinbar tetraëdrische Krystalle (2gliedrig hemiëdrisch), oder ein blendend weisses Pulver dar. Er enthält in 100 Theilen 14,195 Kali, 43,399 antimonige Säure, 39,7 Weinsäure und 2,706 Wasser, ist in 2 heissem, 15—16 Th. kaltem Wasser, nur sehr unbedeutend in Weingeist löslich.

Eigenschaften des Brechweinsteins.

Die wässerige Brechweinsteinlösung röthet Lackmuspapier, schmeckt anfangs süsslich, dann widrig metallisch. Aetzammoniak, einfach-kohlensaures Ammon, Kali und Natron veranlassen darin nach kurzer Weile eine Trübung, welche durch ein Uebermaass des Fällungsmittels nicht verschwindet, wohl aber durch Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit. Zweifach-kohlensaure Alkalien lassen die Lösung anfangs ungetrübt. — Mineralsäuren veranlassen in der Lösung des Brechweinsteins Niederschläge, welche ausser antimoniger Säure auch Weinsäure und von der angewandten Mineralsäure enthalten, und von einem Ueberschusse der Säure, besonders Salzsäure, gelöst werden. Metallisches Zinn scheidet aus letzterer Lösung das Antimon metallisch in Gestalt eines schwarzen Pulvers ab. Essig- und Weinsäure rufen in der Brechweinsteinlösung keine Trübung hervor. — Blutlaugensalz, gelbes und rothes, ist ohne Wirkung. Gallustinctur giebt einen reichlichen gelblich-weissen Niederschlag. — Schwefelwasserstoffwasser veranlasst, wenn die Brechweinsteinlösung sehr verdünnt ist, keinen Niederschlag, wohl aber eine orangerothe Färbung; beim Erwärmen oder beim Zusatz einer Säure, ebenso bei Anwesenheit von freiem Weinstein, tritt sogleich eine Trübung ein, und ein flockiger orangerother Niederschlag von Schwefelantimon scheidet sich ab. — Setzt man zu einer Brechweinsteinlösung tropfenweise Aetzkaliflüssigkeit zu, bis die anfangs entstandene Trübung vollständig wieder verschwunden ist, und fügt von einer Höllensteinlösung hinzu, so erhält man einen reichlichen schwarzen Niederschlag von Silberoxydul, welcher von Ammoniak nicht gelöst wird. — Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) wird durch Brechweinstein allmälig zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt; Erwärmung beschleunigt die Reaction. Goldchlorid wird ebenfalls schnell zu metallischem Gold reducirt. — Wird zu Brechweinsteinlösung Iodlösung tropfenweise zugefügt, so verschwindet die Farbe der letztern, indem unter Wasserzersetzung Antimonsäure und Iodwasserstoff entstehen; die geringere oder grössere Vollständigkeit der Reaction ist von dem Grade der Verdünnung abhängig. Hat man aber vorher die Brechweinsteinlösung mit einer Auflösung von 2fach-kohlensaurem oder von essigsaurem Natron oder Kali versetzt, so ist die Zersetzung vollständig, und es werden auf 1 Molec. Brechweinstein (334) 2 At. Iod (254) ohne Färbung aufgenommen ($\frac{334}{254} = 1{,}315$, somit $x$ Iod $\times$ 1,315 = $x$ Brechweinstein). Es gründet sich hierauf die weiter unten beschriebene maass-analytische Prüfungsmethode des Brechweinsteins bezüglich seines absoluten Gehalts an antimoniger Säure (vgl. S. 720).

Beim Erwärmen bis zum Siedepunkte des Wassers und wenig darüber verliert der Brechweinstein sein Krystallwasser (2,7 %), das Zurückbleibende hat die Zusammensetzung $KO\,SbO^3T$ oder $KO\,SbO^3, C^8H^4O^{10}$ (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für O und C). Bei bis 200° und etwas darüber gesteigerter Erwärmung gehen abermals 5,26 % oder 1 Doppelmolec. Wasser fort, welches auf Kosten der Weinsäure entstanden, und das Zurückbleibende hat nun die Zusammensetzung $KO\,SbO^3, C^8H^2O^8$. Das letzte Glied (Tartrilid, vgl. S. 321) kann somit nicht mehr Weinsäure sein, geht aber beim Wiederauflösen in Wasser von Neuem darin über.

In Apotheken wird häufig der schnellern und genauern Dispensation wegen eine Auflösung von 1 Th. Brechweinstein in 59 Th. destillirten Wassers, welche somit in 60 Grm. 1 Grm. Brechweinstein enthält, vorräthig gehalten. Eine solche Lösung ist aber der Zersetzung unterworfen und setzt nach einiger Zeit einen weissen Bodensatz ab, wodurch der Hauptzweck, die genauere Dispensation, vereitelt wird. Diesem Uebelstande wird aber dadurch leicht und vollständig abgeholfen, dass man den Brechweinstein in 50 Th. Wasser löst und der Lösung dann 9 Th. Weingeist zusetzt. Solche Lösung hält sich dann eine unbegrenzte Zeit unzersetzt (Ed. Harms).

---

Erkennung und Prüfung des Brechweinsteins.

§ 383. Man erkennt den Brechweinstein als solchen am schnellsten durch allmäliges Erhitzen einer kleinen Probe desselben in der Form von feinem Pulver (ganze Krystalle decrepitiren zu stark) in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe — unter Schwärzung und Entwickelung saurer empyreumatischer Dämpfe wird er zersetzt und hinterlässt endlich eine kohlige Masse, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt, beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs glühende Metallkörner zum Vorscheine kommen lässt, die einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten spröde sind. Ein knoblauchartiger Geruch darf jedoch hierbei nicht wahrgenommen werden, gegenfalls das Präparat arsenhaltig, daher nicht mit Anwendung arsenfreier Materialien bereitet worden ist. Zur Erkennung auf nassem Wege können die im Vorhergehenden beschriebenen Verhältnisse Reagentien (besonders Schwefelwasserstoff und Silberlösung) gegenüber benutzt werden. Die Feststellung des absoluten Gehalts an antimoniger Säure, somit der Nachweis des Unvermischtseins mit fremdartigen Salzen (bei einem käuflichen Präparate) können am schnellsten und sichersten mittelst einer titrirten Iodlösung ausgeführt werden.

Quantitative Bestimmung.

Man löst zu diesem Behufe 97,3 Centigrm. von dem vorgängig bei 100° C. getrockneten (= 100 Centigrm. krystallirten) fraglichen Brechweinsteinpulver in 30 Grm. Wasser auf, setzt dazu 5 Grm. von einer kalt gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, darauf etwas nicht angesäuerten Stärkeschleim und endlich von einer genau titrirten Iodlösung (vgl. S. 152) so lange bis die Flüssigkeit beim Umrühren oder Umschütteln augenblicklich eben blau bleibt und multiplicirt dann die verbrauchte Iodmenge mit 1,315 (vgl. S. 719). Das Product entspricht dem Gehalte von 100 Centigr. des geprüften Salzes an reinem Brechweinsteine. War das geprüfte Präparat frei von fremden Salzen, so muss die verbrauchte Iodmenge somit nahehin 76 Centigrm. betragen, denn $76 \times 1,315 = 99,94$. (In Betreff anderweitiger Prüfungen eines käuflichen Präparates vgl. d. Verf. Erkennung und Prüf. der chem. Präparate der d. Pharmakopöe etc. 1873. S. 271 u. ff.)

## 2. Antimon und Chlor.

Antimonchlorid und antimoniges Chlorid.

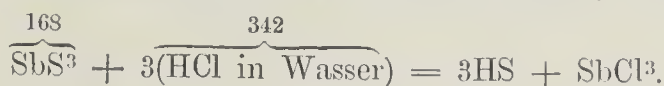
§ 384. Antimon vereinigt sich mit Chlor sowohl unmittelbar (unter Feuererscheinung), als auch mittelbar, und bildet zwei Verbindungen, welche den beiden Sauerstoffverbindungen entsprechen, nämlich antimoniges Chlorid, auch Antimonchlorür genannt, = $SbCl^3$, und Antimonchlorid = $SbCl^5$. Das erstere ist im reinen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fest (*Butyrum Antimonii concretum*), giebt mit wässeriger Salzsäure eine flüssige Lösung, welche unter den Namen *Butyrum Antimonii liquidum*, *Liquor Stibii chlorati*, *Stibium chloratum solutum* officinell ist; das zweite ist auch im wasserleeren Zustande flüssig, und hat in neuerer Zeit für die chemische Praxis eine besondere Wichtigkeit erlangt, als ein Mittel, Chlor auf andere Körper, besonders organische Wasserstoffverbindungen, überzutragen (vgl. S. 299).

Das antimonige Chlorid, welches gewöhnlich auch das Material zur Darstellung von Antimonchlorid abgiebt, wird zunächst mittelbar im flüssigen Zustande dargestellt unter Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und natürlichem schwarzen Schwefelantimon (a) oder metallischem Antimon (b). Man verfährt folgendermaassen:

Bereitung der flüssigen Spiessglanzbutter.

a. Man wägt in einem geräumigen Kolben mit flachem Boden 4 Th. rohe concentrirte Chlorwasserstoffsäure von 1,16 specif. Gew. oder 32 % Säuregehalt ab, trägt 1 Th. fein gepulvertes rohes schwarzes Schwefelantimon ein, schüttelt gut um, bedeckt den Kolben lose mit einem Glastrichter und setzt denselben auf warmen Sand, am besten in einer eisernen Schaale auf einen tragbaren kleinen Ofen entweder im Freien oder unter einen gut ziehenden Schornstein, erwärmt unter zuweiligem Umschütteln anfangs gelinde, dann stärker und fährt damit fort, bis die Gasentwickelung aufgehört und das schwarze Schwefelantimon ganz oder fast ganz verschwunden ist. Man legt dann den Kolben schief auf einen Strohkranz, lässt absetzen und giesst, sobald dies geschehen, die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte klar ab. Man wiederholt dieselbe Operation mit neuen Portionen Salzsäure und Schwefelantimon noch 1—2mal, je nach der Quantität, welche man zu bereiten beabsichtigt, giebt schliesslich den gesammten Bodensatz in einen Glastrichter, dessen Ausflussrohr mit grobem Glaspulver lose verstopft ist, und unterwirft die gesammte Flüssigkeit einer Destillation aus dem Sandbade, indem man an die Retorte eine Vorlage ansetzt, worin Wasser vorgeschlagen, und zwar so, dass der Hals der Retorte in die Vorlage bis oberhalb des vorgeschlagenen Wassers hineinragt. Man unterhält die Destillation bis das Uebergehende, mit dem Wasser in Berührung kommend, damit eine milchigte Trübung veranlasst, lässt dann vollständig erkalten, entleert endlich die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit in ein tarirtes passendes Gefäss und verdünnt nachträglich mit Wasser bis zum gesetzlich vorgeschriebenen specifischen Gewichte. Sollte hierbei eine Trübung eintreten, welche beim Umschütteln nicht verschwindet, so kann diese durch einen Zusatz von Salzsäure leicht beseitigt werden.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelantimon findet zwischen den Bestandtheilen beider Körper ein Wechseltausch statt, nämlich:



$$\overbrace{SbS^3}^{168} + 3\overbrace{(HCl \text{ in Wasser})}^{342} = 3HS + SbCl^3.$$

Das erstere Product entweicht in den Raum, das zweite bleibt in der überschüssigen wässerigen Salzsäure, wovon bereits ein Theil während der Operation zugleich mit dem Schwefelwasserstoffgas entwichen ist, gelöst. Die Destillation hat zum Zwecke, die Flüssigkeit zu concentriren, dabei einen etwa noch vorhandenen zu grossen Ueberschuss an Salzsäure und mit dieser auch etwa vorhandenes Chlorarsen (von einem Arsengehalt sowohl der rohen Salzsäure, als auch des Schwefelantimons herrührend) zu entfernen. Die Entfernung des letztern beruht darauf, dass, sobald Chlorantimon überzudestilliren beginnt, was eben an dem Milchigtwerden des vorgeschlagenen Wassers erkannt werden kann, das weit flüchtigere Chlorarsen, weches doch immer nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge vorhanden sein kann, bereits vollständig überdestillirt ist (antimoniges Chlorid siedet bei nahehin 230° C., arseniges Chlorid bei 134° C.). Der Rückstand in der Retorte ist also arsenfrei, jedenfalls aber eisen- und sehr wahrscheinlich auch bleihaltig in Folge des selten fehlenden Gehalts des rohen Schwefelantimons an Schwefelblei. Letzteres ist nun in der Flüssigkeit als Chlorblei enthalten, scheidet sich aber allmälig krystallinisch daraus ab in der Form von glänzenden platten Nadeln, denn es ist in solcher concentrirter Lösung von antimonigem Chlorid nur sehr wenig löslich. Ein geringer Eisengehalt ist für die gewöhnlichen Verwendungen des Präparats ohne Nachtheil.

b. In pharmaceutischen Laboratorien, wo eine grosse Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases nicht selten sehr lästig ist, wendet man in solchem Falle am zweckmässigsten zur Darstellung der flüssigen Spiessglanzbutter metallisches Antimon an, welches ausserdem noch den Vortheil hat, dass es leicht bleifrei gewonnen werden kann (vgl. S. 709), was mit dem rohen Schwefelantimon weniger

Bereitung der flüssigen Spiessglanzbutter.

der Fall ist. Man verfährt folgendermaassen: Man übergiesst in einer geräumigen umstrickten Porcellanschaale 4 Th. sehr fein zerriebenes käufliches, aber bleifreies Antimonmetall mit 24 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. und setzt die Schaale unmittelbar auf das Feuer entweder im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornsteine, um von den entweichenden sauren Dämpfen nicht belästigt zu werden. Man rührt mit einem Porcellanspatel um und prüft, wenn der Inhalt der Schaale heiss geworden, ob beim Zusatze von roher concentrirter Salpetersäure (von 1,36—1,4 spec. Gew.) eine starke Reaction eintritt. Sobald dieses letztere der Fall ist, entfernt man die Schaale vom Feuer und fährt mit dem Zusatze von Salpetersäure behutsam fort, so lange, als noch eine heftige Reaction sich kund giebt. Sollte die Flüssigkeit hierbei zu irgend einem Zeitpunkte opalisirend werden, so ist dies ein Zeichen, dass es an Salzsäure fehlt, und es muss nachträglich etwas davon zugegeben werden. Ist alle Reaction beim Zusatze von Salpetersäure beendet, so fügt man zu dem Inhalte der Schaale abermals 3 Th. feines Antimonmetall, anfangs jedoch sehr vorsichtig und in kleinen Portionen, zu. Man setzt die Schaale wieder auf das Feuer, lässt bei mässiger Wärme unter zuweiligem Umrühren noch etwas verdunsten, giesst dann das Ganze in eine bereit stehende etwas erwärmte Porcellanmensur und stellt diese, mit einer Porcellanschaale bedeckt, durch 24 Stunden bei Seite, damit der Inhalt sich kläre. Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Flüssigkeit vom Bodensatze (ungelöstes Metall) in eine tubulirte Retorte abgegossen und dann weiter, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren.

Bildung von Antimonchlorid und

Der bei der eben beschriebenen Operation stattfindende Vorgang ist folgender: Antimonmetall wird auch in feingepulvertem Zustande durch Salzsäure allein nicht angegriffen, kommt aber in höherer Temperatur Salpetersäure hinzu, so bewirkt diese eine Oxydation des Antimons unter Entwickelung von Stickoxydgas, und das entstandene Antimonoxyd wird durch die Salzsäure sogleich in Wasser und Chlorantimon übergeführt. Die Einwirkung findet mit grosser Heftigkeit statt. daher die Salpetersäure sehr vorsichtig zugesetzt und auch eine geräumige Schaale genommen werden muss, um vor Uebersteigen der Flüssigkeit gesichert zu sein. Uebrigens ist es gut, ein Gefäss mit Wasser bei der Hand zu haben, um nöthigenfalls durch Zugiessen desselben (was jedenfalls in die Mitte der Flüssigkeit, ohne die Wandungen der heissen Schaale zu benetzen, geschehen muss) eine etwaige zu heftige Einwirkung augenblicklich mildern zu können. Sobald Salpetersäure nicht weiter einwirkt, ist bei Anwendung der Materialien in den angegebenen Verhältnissen alles Antimon in Form von Antimonchlorid ($SbCl^5$) aufgelöst. und dieses wird dann durch das nochmals zugefügte Antimonmetall zu antimonigem Chlorid ($SbCl^3$) reducirt. Man muss das Metallpulver anfangs behutsam zufügen. weil sonst wegen der noch vorhandenen überschüssigen Salpetersäure unfehlbar ein Uebersteigen eintreten würde; ist aber durch die erste Portion von dem Antimon diese Salpetersäure beseitigt, so kann das Uebrige ohne Gefahr auf einmal zugefügt werden.

dessen Ueberführung in antimoniges Chlorid.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene flüssige Spiessglanzbutter ist eine klare Flüssigkeit, frisch bereitet farblos, wird aber bei längerer Aufbewahrung gewöhnlich gelblich, in Folge selten fehlenden Eisengehalts. Dieses Eisen ist nämlich in dem frisch bereiteten Präparat als farbloses Chlorür enthalten, geht aber durch Einwirkung der Luft allmälig in gelbes Chlorid über. Sie haucht stark ätzende Dämpfe aus und wirkt auch auf alles Organische ätzend und zerstörend. Die Concentration und somit das spec. Gew. ist in verschiedenen Pharmakopöen verschieden vorgeschrieben, letzteres z. B. = 1,34—1,36 nach Ph. Germ. 1872, = 1,47 nach der englischen Pharmakopöe. Mit Weingeist ist das Präparat ohne Trübung mischbar (enthält es Chlorblei, so wird dieses gefällt), mit Wasser dagegen giebt es eine milchigtweisse Mischung (vgl. S. 712). Zugesetzte Weinsäure hebt diese Trübung wieder auf (Unterschied von einer Chlorwismuthlösung). Die durch Weinsäure geklärte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefällt, erleidet aber beim Zusatze

von Iodkaliumlösung keine braune Färbung (das Gegentheil würde auf einen Gehalt an Antimonchlorid hinweisen). Die trübe wässerige Mischung wird durch Zugeben von Aetzkalilösung ebenfalls wieder klar, diese alkalische Flüssigkeit wird aber durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (eine schwarze Trübung würde auf Bleigehalt, eine weisse auf Zinkgehalt hinweisen), durch Höllensteinlösung aber sogleich tief schwarz getrübt; ein nachheriger Zusatz von Salmiakgeist hebt diese Trübung nicht auf. Wird flüssige Spiessglanzbutter mit soviel reiner Salzsäure versetzt, dass dieselbe nun nicht mehr durch Wasser getrübt wird, und von solcher Mischung zu einer Lösung von Goldchlorid zugesetzt, so wird dadurch aus letzterer das Gold metallisch abgeschieden, und zwar mit gelber Farbe. Erwärmung beschleunigt die Reduction. In einer alkalischen Lösung entsteht durch Zusatz von Goldchlorid ein schwarzer Niederschlag. Quecksilberchloridlösung dagegen wird durch Zusatz von der sauren Antimonchlorürlösung nicht gefällt. — Die flüssige Spiessglanzbutter wird in der Technik zum Brüniren von Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, und als Beize auf Glanzleder, dem es eine tiefgelbe Farbe ertheilt, benutzt. Eigenschaften der flüssigen Spiessglanzbutter.

Wird flüssiges antimoniges Chlorid, welches sorgfältig von etwa auskrystallisirtem Chorblei abgegossen ist, weil dessen Gegenwart die Destillation sehr erschweren würde, so weit abdestillirt, bis der Siedepunkt 224—230° C. erreicht hat, oder das Ueberdestillirende in der Kälte erstarrt, die Vorlage dann mit einer trockenen gewechselt und die Destillation weiter fortgesetzt, so erhält man als Destillat wasserleeres antimoniges Chlorid, welches auch unmittelbar entsteht, wenn ein Gemenge aus schwarzem Schwefelantimon und Quecksilberchlorid in den angemessenen Verhältnissen destillirt wird, nämlich: $SbS^3 + 3HgCl = 3HgS + SbCl^3$. Das Schwefelquecksilber, welches weit minder flüchtig ist, bleibt in der Retorte zurück, kann aber durch spätere stärkere Erhitzung sublimirt werden. Feste Spiessglanzbutter.

Das Sublimat ist mit dem gewöhnlichen Zinnober identisch, wurde aber früher als *Cinnabaris Antimonii* unterschieden. Was man jedoch gegenwärtig zuweilen mit dem Namen Spiessglanzzinnober bezeichnet, ist eine zinnoberrothe Varietät von Schwefelantimon, welche man erhält, wenn zu einer erhitzten Mischung aus flüssiger Spiessglanzbutter und salzsäurehaltigem Wasser allmälig aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugesetzt wird.

Nach v. Wagner soll der hierbei entstehende zinnoberrothe Niederschlag Antimonoxysulfuret sein, welches in Betreff der Zusammensetzung mit dem natürlich vorkommenden Rothspiessglanzerz identisch ist.

Das wasserleere antimonige Chlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse, welche bei 72° C. zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, die bei 230° C. siedet und in farblosen Dämpfen verdampft. Es ist ein sehr ätzender Körper, stösst an feuchter Luft schwache weissliche Nebel aus und zerfliesst allmälig zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber bei Zutritt von mehr Feuchtigkeit sich trübt, durch Zusatz von wässeriger Salzsäure aber wieder klar wird und nun in ihrem weiteren Verhalten mit dem obigen flüssigen antimonigen Chlorid übereinstimmt. Mit Weingeist ist es ohne Trübung mischbar. Es verbindet sich mit Chloralkalimetallen in bestimmten Verhältnissen zu Chlorosalzen, in denen es den letzteren gegenüber die Rolle einer Säure (Chlorosäure) spielt.

Ph. Austr. (1869) und Gall. (1866) haben das starre antimonige Chlorid aufgenommen, erstere unter dem Namen *Stibium chloratum*, letztere unter dem Namen *Chloruretum stibicum* (*Protochlchlorure d'Antimoine*), und lassen es bereiten durch Verdunsten einer mittelst gepulverten Schwefelantimons und roher conc. Salzsäure gewonnenen Antimonchlorürlösung, bis eine Probe davon beim Erkalten krystallinisch erstarrt, worauf die Flüssigkeit heiss in eine tubulirte Retorte übergegossen und abdestillirt werden soll. — Das Verdampfen der Antimonchlorürlösung in einer offenen Porcellanschaale ist aber eine sehr missliche Sache und kann in einem

geschlossenen Raume nicht wohl vorgenommen werden. Besser ist es die Concentration der in einem bedeckten Porcellantopfe abgeklärten Flüssigkeit wie oben angegeben in einer Retorte auszuführen und die Vorlage zu wechseln, sobald etwas starres im Retortenhalse sich zeigt.

---

Antimonchlorid.

§ 385. Leitet man über in einem Kolben mit flachem Boden befindliches und durch gelinde Erwärmung verflüssigtes antimoniges Chlorid trockenes Chlorgas unter zuweiligem Umschütteln, so wird letzteres absorbirt und das antimonige Chlorid hierdurch in Antimonchlorid übergeführt. Dieses ist eine farblose oder wenig gelbliche Flüssigkeit, leicht verdampfbar und raucht an der Luft. Der Destillation unterworfen, wird sie unter Abgabe von Chlor theilweise zersetzt, so dass, so wie der Siedepunkt bis auf etwa 230° C. gestiegen ist, der Rückstand in der Retorte fast nur aus antimonigem Chlorid besteht. Durch diese Eigenschaft des Antimonchlorids, so leicht $^2/_5$ seines Chlors abzugeben, ist es eben, wie bereits erwähnt, zur Erzeugung von organischen Chlorverbindungen (z. B. Chlorkohlenstoff, Kohlenacichlorid, Chloräthylen u. a.) geeignet, deren Erzeugung mittelst Chlorgases mit Schwierigkeiten verbunden ist. An feuchter Luft zieht Antimonchlorid Wasser an, verwandelt sich zunächst in ein krystallisirbares Hydrat, welches durch Zutritt von noch mehr Wasser zerfliesst. Durch viel Wasser wird es vollständig in Chlorwasserstoffsäure und Metantimonsäure übergeführt, welche letztere als weisses Hydrat sich abscheidet (vgl. S. 716). Zu solchem Zwecke ist es aber nicht nöthig, des in obiger Weise bereiteten Antimonchlorids sich zu bedienen, sondern die auf nassem Wege gewonnene Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure (vgl. a. a. O.) thut dieselben Dienste. Diese Lösung giebt aber beim Erwärmen kein Chlor, ist daher zur Chlorirung nicht geeignet. Wird aber die eine oder die andere Lösung von Antimonchlorid mit einer Lösung von Iodkalium versetzt, so färbt sich die Mischung durch abgeschiedenes Iod tief gelbbraun, was darauf beruht, dass ein entsprechendes Antimoniodid nicht existirt, sondern nur antimoniges Iodid. Der Vorgang ist demnach: $SbCl^5 + 5KI = 5KCl + SbI^3 + 2I$. Auch im Uebrigen verhält sich die salzsaure Lösung von Antimonchlorid Reagentien gegenüber der Lösung von Antimonsäure in Salzsäure ganz gleich (vgl. S. 715).

---

Iodantimon.

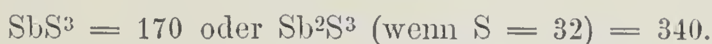
§ 386. Das soeben erwähnte antimonige Iodid (Antimoniodür, auch Iodantimon schlechtweg, da eine weitere Verbindung nicht existirt), *Antimonium s. Stibium iodatum*, lässt sich leicht unmittelbar darstellen, indem man auf dem Boden einer kleinen mehr tiefen als flachen Porcellanschaale 16 Grm. fein zerriebenes Iod ausbreitet, sodann 5 Grm. fein zerriebenes reines Antimonmetall darüber streuet, die Schaale hierauf mit einer Untertasse lose bedeckt und auf etwas erwärmten Sand setzt. Nach kurzer Weile geht die Verbindung unter starker Erwärmung und Verflüssigung des Inhalts der Schaale vor sich, wie man leicht an den austretenden violetten Dämpfen erkennt. Nach dem Erkalten ist die erstarrte Masse leicht ablösbar, sie ist krystallinisch, braunroth, zerrieben fast zinnoberroth, leicht sublimirbar, in Schwefelkohlenstoff ohne Zersetzung löslich und aus dieser Lösung bei allmäligem Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen sechsseitigen Krystallen sich abscheidend. Wünscht man daher das Präparat in solcher Form zu haben, so kann man von vornherein das Iod in Schwefelkohlenstoff lösen, dann das gepulverte Metall in etwas geringen Ueberschuss allmälig eintragen, absetzen lassen, die klare Flüssigkeit in einen Destillirkolben abgiessen und hierauf den grössten Theil des Lösungsmittels aus dem Wasserbade bei gelinder Wärme abdestilliren. Das antimonige Iodid wird vom Wasser in ähnlicher Weise wie das antimonige Chlorid zersetzt. Es entsteht Iodwasserstoff, welcher in das Wasser übergeht und das Gelöstbleiben eines Theils des Iodantimons vermittelt, während Antimonoxyiodid in Gestalt eines blassgelben Pulvers niederfällt. — Concentrirte Lösungen von Iodkalimetallen lösen antimoniges Iodid auf; beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man dunkelfarbige Krystalle, welche krystallwasserhaltige Doppeliodüre (Iodsalze) sind.

## 3. Antimon und Schwefel.

Antimon-sulfid und antimoniges Sulfid.

Antimon geht, wie mit Sauerstoff und Chlor, auch mit Schwefel zwei Verbindungen ein, welche der antimonigen und der Antimonsäure entsprechen und gegen Sulfobasen ebenfalls säureähnlich, d. h. als Sulfosäuren sich verhalten, daher auch antimoniges Sulfid (*Sulfidum stibiosum*) und Antimonsulfid (*Sulfidum stibicum*) genannt werden. Beide werden sowohl pharmaceutisch als auch arzneilich angewandt, und zwar das erstere in zwei Modificationen, nämlich krystallinisch und schwarz, und amorph und rothbraun von Farbe.

### a. Antimoniges Sulfid.



$SbS^3 = 170$ oder $Sb^2S^3$ (wenn $S = 32$) $= 340$.

(Antimonsulfür, Dreifach-Schwefelantimon. *Sulfidum stibiosum, Sulfuretum stibicum.*)

Natürliches Schwefel-antimon.

§ 387. Das antimonige Sulfid findet sich in der schwarzen Modification im Mineralreiche ziemlich häufig vor und wird von den Mineralogen Grauspiessglanzerz genannt. Es findet sich meistens strahligspiessig krystallisirt in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges und wird durch einen einfachen Ausschmelzungsprocess (Saigerprocess) von der begleitenden Bergart getrennt. Dieses ausgeschmolzene natürliche Schwefelantimon kommt unter dem Namen *Antimonium crudum* meist in Gestalt von abgestumpften Kegeln in dem Handel vor, welche aussen fast schwarz, auf dem Bruche graphitfarben, strahlig-krystallinisch und metallglänzend sind. Es ist mehrentheils durch grössere oder geringere Mengen fremder Schwefelmetalle (Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsen) verunreinigt, enthält wohl auch noch quarzige Einmengungen.

Reines Schwefel-antimon.

Reines schwarzes Schwefelantimon, *Stibium sulfuratum nigrum purum*, wird in chemischen Fabriken bereitet durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus sehr feingepulvertem reinen Metall und Schwefel in dem Verhältnisse von 7 : 3 (der kleine Ueberschuss an Schwefel verdampft, dagegen muss ein Ueberschuss an Metall vermieden werden, da dieses von schmelzendem Schwefelantimon in nicht unerheblicher Menge aufgenommen wird, beim Erkalten zwar auskrystallisirt, zum Theil aber in dem erstarrten Schwefelantimon eingeschlossen bleibt). Das entstandene Schwefelantimon bildet nach dem Erkalten eine schwarze glänzende strahlig-krystallinische Masse, ist sehr spröde und giebt ein grauschwarzes schweres Pulver, welches durch Schlämmen mit Wasser, wovon es nicht verändert und auch nicht gelöst wird, von den gröbern Theilen getrennt, dann getrocknet wird. Es besteht in 100 Theilen aus 71,48 Antimon und 28,52 Schwefel, besitzt ein spec. Gew. = 4,6, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur unverändert, wofern der Zutritt der Luft abgehalten ist, oder ein Strom solchen Gases darüber geleitet wird, welches keine chemische Einwirkung darauf ausübt,

Amorphes Schwefelantimon

wie z. B. Stickgas. Bringt man geschmolzenes Schwefelantimon in kleinen Partien schnell in viel kaltes Wasser, so bietet die plötzlich erstarrte Masse theilweise keine krystallinische Structur mehr dar, ist amorph, besitzt ein spec. Gew. = 4,15 und giebt ein rothbraunes Pulver. Dieses amorphe rothbraune antimonige Sulfid kann leicht in grösserem Maassstabe auf nassem Wege gewonnen werden (vgl. S. 730). — In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wird Schwefelantimon vollständig in Schwefelwasserstoff und Metall übergeführt. Kohle wirkt in hoher Temperatur ebenfalls reducirend ein unter Erzeugung von Schwefelkohlenstoff, ebenso die meisten Metalle, indem sie sich den Schwefel aneignen, doch nimmt hierbei das abgeschiedene Antimon immer etwas von dem zur Reduction angewandten Metall in sich auf (vgl. S. 708). Mit Cyankalium geschmolzen, liefert das antimonige Sulfid metallisches Antimon (welches aber nicht aufsublimirt, daher ein metallisches Sublimat auf Arsengehalt hinweisen würde), Rhodankalium und schwefelantimonsaures Schwefelkalium, welches der Einwirkung des Cyankaliums widersteht; es ist daher die Reduction keine vollständige. — Durch Mineralsäuren wird das schwarze Schwefelantimon mehr oder weniger leicht angegriffen und zersetzt, je nach der Art und der Concentration der Säure. Nicht allzuverdünnte Salzsäure verwandelt es in der Wärme in Schwefelwasserstoff und antimoniges Chlorid, welches in der überschüssigen Säure gelöst bleibt (vgl. S. 721 a.). Salpetersäure oxydirt es unter ähnlichen Verhältnissen zu antimoniger Säure, wobei der Schwefel theilweis abgeschieden, zum Theil aber auch zu Schwefelsäure oxydirt wird. Aehnlich wirkt concentrirte Schwefelsäure. Organische Säuren sind ohne Wirkung.

Erkennung des Schwefelantimons.

Man erkennt das krystallinische schwarze antimonige Sulfid als solches theils am äussern Ansehen, theils an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre für sich allein und mit Soda, theils endlich auf nassem Wege an dem Verhalten zu conc. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,16).

Für sich auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es, entwickelt schwefelige Säure, welche durch den Geruch erkennbar, und weisse Dämpfe von antimoniger Säure, welche die Kohle um die Probe herum mit einem weissen Anfluge beschlagen, der in der Reductionsflamme mit einem schwach grünlichblauen Schimmer verschwindet. — Mit Soda erhitzt, liefert es Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind, und dann für sich erhitzt das eigenthümliche Verhalten des Antimons zeigen. Ein hierbei auftretender knoblauchartiger Geruch würde auf die Anwesenheit von Arsen hinweisen.

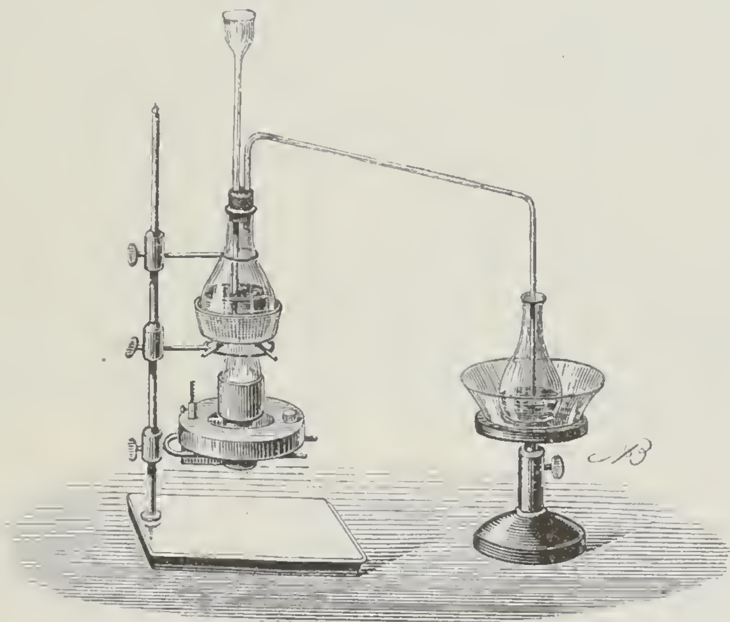
Im feingepulverten Zustande in einem Reagirkölbchen mit conc. Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, giebt es Schwefelwasserstoffgas aus; wird die Erwärmung mit der 5fachen Menge solcher Salzsäure bis zum vollständigen Verschwinden allen Schwefelwasserstoffs fortgesetzt, so wird es vollständig zersetzt und aufgelöst (zuweilen bleibt eine geringe Menge eines weissen Rückstands, von quarzigen Einmengungen herrührend, oder auch graues metallisches Antimon, welches letztere aber bei einem geringen Zusatze von chlorsaurem Kali verschwindet) zu einer Flüssigkeit, welche in Wasser getröpfelt dieses milchigweiss macht. Schwefelwasserstoffwasser in diese weisse Mischung gegossen, wandelt die Farbe in eine orangerothe um.

---

Ph. Germ. 1872 fordert vom offic. fein zertheilten schwarzen Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum laevigatum*), dass es von Arsen gänzlich, von Blei und Kupfer möglichst frei sei. Hieraus folgert für den Apotheker die Verpflichtung, ein käufliches Präparat, welches solcher Anforderung nicht entspricht, zurückzuweisen,

folglich die Waare vor der factischen Annahme nach diesen Richtungen hin zu prüfen. Ueber die Ausführung solcher Prüfung vgl. des Verf. Erkennung und Prüfung der von der D. Reichspharmakopöe aufgenommenen chem. Präparate etc. 1873, S. 257 u. ff. — Die Prüfung auf Arsengehalt, als die bei weitem wichtigere, kann übrigens auch mit Benutzung der Bettendorf'schen Probe in folgender Weise ausgeführt werden: Man giebt 2 Grm. von dem höchst fein zertheilten Präparate in einen kleinen Destillirkolben, fügt 6 Grm sublimirtes Eisenchlorid, darauf 40—50 Grm. offic. reine Salzsäure hinzu, schüttelt, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke, in dessen eine Oeffnung eine lange Trichterröhre, welche bis in die Flüssigkeit taucht, in die andere der kurze Schenkel eines dreischenkeligen Dampfabführungsrohrs eingelassen ist (Fig. 129), Prüfung auf Arsengehalt.

Fig. 129.



welcher innerhalb einer als Recipienten dienenden kleinen Vorlage oder eines weiten Reagircylinders (vgl. Fig. 128, S. 708), worin ein wenig offic. reine Salzsäure enthalten, in dieser letztern ausmündet. Der Recipient ist mit kaltem Wasser umgeben. Man destillirt nahehin die Hälfte der Flüssigkeit ab, versetzt schliesslich das Destillat mit dem gleichen Volum übersaurer Zinnchlorürlösung, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt denselben längere Zeit darin verharren — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung klar, gegenfalls entsteht eine braune Trübung und endlich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen. — Noch eine andere Prüfungsweise des schwarzen Schwefelantimons auf Arsengehalt hat E. Biltz mitgetheilt a. a. O. S. 236, auch Archiv der Pharm. 1869, Octoberheft S. 15.

Lävigirtes Schwefelantimon, welches in Bezug auf Arsengehalt der einen oder der andern der vorstehenden Prüfungen nicht Stich hält, kann nöthigenfalls in nachstehender Weise gereinigt werden: Man giebt in einen Setzkolben aus etwas starkem Glase zunächst eine Mischung aus 5 Th. offic. Salmiakgeist und 10 Th. von einer Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Ammon in 9 Th. Wasser, fügt dazu allmälig unter Schütteln 100 Th. von dem lävigirten Präparate, verkorkt das Gefäss und digerirt das Ganze in mässiger Wärme durch mehrere Tage unter öfterem Umschütteln. Man verdünnt dann mit mehr Wasser, lässt absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operationen (Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen) noch 3 bis 4 mal. Schliesslich schweift man den Absatz in eine Porcellanschaale ein, lässt absetzen, giesst das überstehende Wasser soweit wie thunlich ab und lässt endlich den Absatz an einem mässig warmen Orte in der Schaale trocken werden. Derselbe lässt nun bei Wiederholung der obigen Prüfung keinen Dessen Beseitigung.

oder nur sehr unbedeutende Spuren von Arsengehalt mehr wahrnehmen. Das Arsen ist nebst etwas Schwefelantimon in die ammoniakalische Flüssigkeit übergegangen.

---

Chemisches Verhalten des Schwefelantimons.

§ 388. Wird Schwefelantimon bei Luftzutritt erhitzt (geröstet), mit der Vorsicht, dass es nicht zum Schmelzen kommt, so nimmt es Sauerstoff auf; der Schwefel verbrennt zu schwefeliger Säure, das Antimon zunächst zu antimoniger Säure, welche allmälig mehr oder weniger vollständig in antimonsaure antimonige Säure (antimonige Säure der ältern Schriftsteller) übergeht. Man nannte ehemals dieses Röstproduct Spiessglanzasche (*Cinis Antimonii*). Wenn der Röstprocess gut geleitet worden, und die Oxydation vollständig stattgefunden, so besteht das Product, wie gesagt, nur aus antimonsaurer antimoniger Säure ($SbO^3,SbO^5$), ist daher unschmelzbar. Hat aber die Röstung, und somit auch die Oxydation, nur unvollständig stattgefunden, so dass das Product noch eine erhebliche Menge Schwefelantimon enthält, und wird es in solchem Zustande in einem irdenen Tiegel rasch und stärker erhitzt, so geht die darin enthaltende Antimonsäure auf Kosten des Schwefelantimons in antimonige Säure über (vgl. S. 713); das Ganze schmilzt dann leicht. Wird es nun auf eine blanke eiserne Platte ausgegossen, so erstarrt es zu einer glasigen Masse (*Vitrum Antimonii*), welche je nach dem grössern oder geringern Rückhalte an Schwefelantimon rubinroth und durchsichtig, rothbraun bis gelblich, bleifarben und undurchsichtig erscheint. Die Ueberführung des Schwefelantimons in antimonsaure antimonige Säure durch Röstung wird am vollständigsten bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserdämpfen erreicht. Das Product fällt unter solchen Verhältnissen und unter Anwendung von eisen- und kupferfreiem Schwefelantimon rein weiss aus und ist als Ersatzmittel für Bleiweiss unter dem Namen Antimonweiss als Anstrichfarbe empfohlen und in den Handel gebracht worden.

Verhalten des Schwefelantimons zu Alkalien.

§ 389. Wird feingepulvertes Schwefelantimon in erwärmte verdünnte Kalilauge eingetragen, so lange als es noch vollständig verschwindet, so enthält die alkalische Flüssigkeit, in Folge einer zwischen dem alkalischen Oxyde und der Sulfosäure stattgefundenen partiellen Wechselzersetzung, schwefelantimonigsaures Schwefelkalium und antimonigsaures Kali, nämlich (O = 8 und S = 16):



$$4KO \text{ in Wasser} + 4SbS^3 = 3(KS,SbS^3) + KOSbO^3.$$

Die erstere Verbindung ist an und für sich in Wasser löslich, die letztere durch ein Uebermaass von Kalilösung im Wasser gelöst erhalten. Fährt man aber mit dem Zusatze von Schwefelantimon fort, so lange als dessen Farbe noch verschwindet, so wird davon abermals ein Antheil in schwefelantimonigsaures Schwefelkalium und antimonige Säure verwandelt, welche letztere aber nun wegen Mangels an überschüssigem Kali nicht mehr gelöst bleiben kann, und theils als antimonigsaures Kali, theils als Antimonoxysulfuret ($SbO^3 2SbS^3$) sich ausscheidet. Dieser ungelöste Rückstand hat eine grünlichbraune Farbe und gehört zu den Producten, die man ehemals unter dem Namen Spiessglanzsafran oder auch Metallsafran (*Crocus Antimonii s. Metallorum*) begriff. Das in der Lösung enthaltene schwefelantimonigsaure Schwefelkalium nimmt in der Siedehitze noch eine gewisse Menge Schwefelantimon auf, welches in der erkalteten Flüssigkeit nicht aufgelöst bleiben kann, sich daher während des Erkaltens in Gestalt eines rothbraunen Niederschlages daraus absondert. Wird die von diesem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit von Neuem mit einer frischen Portion Schwefelantimon gekocht und die Abkochung heiss abgegossen oder abfiltrirt, so entsteht während des Erkaltens abermals eine Portion von diesem Niederschlage, und so fort. Derselbe ist aber keineswegs amorphes Schwefelantimon allein, sondern enthält stets wechselnde Mengen von übersaurem schwefelantimonigsauren Schwefelkalium, Antimonoxysulfuret und antimonigsaurem Kali, welche denselben durch Digestion mit Weinsäurelösung grösstentheils entzogen werden können.

*Crocus Antimonii.*

Ein ganz ähnlicher Vorgang findet statt, wenn Schwefelantimon und kohlensaures Kali zusammengeschmolzen werden, indem hierbei die Kohlensäure unter Aufschäumen ausgetrieben wird. Die geschmolzene Masse wurde ehemals Spiess-

glanzleber (*Hepar Antimonii*) genannt. Deren Verhalten zu Wasser ist verschieden, je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen der Materialien. Bei 4 Th. Schwefelantimon auf 1 Th. kohlensaures Kali wird die Masse vom Wasser gar nicht angegriffen; bei 2 kohlensaurem Kali auf 1 Schwefelantimon ist sie in Wasser, bis auf die etwaigen fremden Einmengungen des Schwefelantimons und bei längerer Schmelzung etwas reducirtes Metall durch Entstehung von schwefelantimonsaurem Schwefelkalium, vollständig löslich; bei weniger von dem erstern (z. B. 4 kohlensaures Kali auf 5 Schwefelantimon) bleibt bei der Behandlung mit kaltem Wasser ein mit dem oben erwähnten Metallsafran in der qualitativen Zusammensetzung übereinstimmender Rückstand zurück, und wird die gepulverte Masse in der Siedehitze mit Wasser behandelt, so entsteht auch hier beim Erkalten der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag, welcher von dem oben erwähnten nur in Betreff der quantitativen Zusammensetzung abweicht. Dieser Niederschlag war ehemals unter dem Namen Mineralkermes (*Kermes minerale via sicca paratum, Sulfur stibiatum rubeum Ph. Bor. prist.*) officinell, indem man ihn für gleichartig mit dem ältern auf nassem Wege gewonnenen Mineralkermes, dem sogenannten Karthäuserpulver, hielt, von dem er aber durch einen Gehalt an Schwefelalkalimetall (übersaures schwefelantimonigsaures Schwefelkalium) und einen viel mehr wechselnden Gehalt an antimoniger Säure wesentlich sich unterscheidet.

Vorgang beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensauren Alkalien.

§ 390. Der echte Mineralkermes (*Kermes minerale via humida paratum, Stibium sulfuratum rubeum Ph. Germ.* 1872) oder das Karthäuserpulver (*Pulvis Carthusianorum*), weil es von einem Karthäusermönch Namens Simon zuerst mit gutem Erfolg als Arzneimittel angewandt wurde, wird bereitet durch mehrstündiges Kochen von feingepulvertem Schwefelantimon mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron in einem mehr tiefen als flachen eisernen Kessel unter Umrühren und zuweiligem Nachgiessen von kochendem Wasser. Die Flüssigkeit wird siedendheiss in einen bereitstehenden erwärmten Topf abgegossen, dieser bedeckt durch eine kurze Zeit an einem warmen Orte zum Abklären des Inhalts stehen gelassen, letzterer endlich in einen zweiten ebenfalls erwärmten Topf so weit wie thunlich klar abgegossen und das letzte durch einen erwärmten Filtrirapparat filtrirt. Während des Erkaltens entsteht in der anfangs klaren alkalischen Flüssigkeit ein rothbrauner Niederschlag. Man giesst nach völligem Erkalten die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter oder bei grösseren Mengen auf ein doppeltes Seihetuch mit dazwischen gelegtem Fliesspapier, süsst nach Abfluss der Flüssigkeit mit frisch ausgekochtem reinen Wasser vollständig, d. h. bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, aus, lässt dann auf unglasirten Thonplatten bei gelinder Wärme trocken werden und zerreibt endlich zu feinem Pulver. Das also erhaltene Präparat besteht wesentlich aus hydratischem amorphen antimonigen Sulfid, dem zwar wechselnde, aber immer nur geringe Mengen von krystallinischer natronhaltiger antimoniger Säure beigemengt sind. Mit dem bewaffneten Auge kann diese leicht an dem Glanze der Kryställchen erkannt, auch nachträglich durch Digestion mit einer verdünnten Weinsäurelösung, welche auf das antimonige Sulfid ohne Wirkung ist, ausgezogen werden.

Mineralkermes auf nassem Wege.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Kermesbildung ist im Wesentlichen folgender: Beim Kochen der verdünnten Lösung des einfach-kohlensauren Natrons mit dem feingepulverten Schwefelantimon findet zwischen einem Theile des Alkalis, dessen Kohlensäure an einen andern Theil übergehend zunächst die Entstehung von anderthalb-kohlensaurem Salze veranlasst, eine Wechselreaction statt. Es entsteht antimonige Säure, die von der siedenden alkalischen Flüssigkeit gelöst wird, und eine entsprechende Menge Schwefelnatrium, welches Schwefelantimon löst, sich damit zu schwefelantimonigsaurem Schwefelnatrium verbindend. Die Menge des gelösten Schwefelantimons beträgt aber mehr, als die Flüssigkeit beim Erkalten gelöst halten kann. Ausserdem wird aber auch durch Zurückbildung von einfach-kohlensaurem Natron auf Kosten des anfangs entstandenen anderthalb-kohlensauren Salzes und des Schwefelnatriums mehr oder weniger von dem Schwefelsalze zersetzt und antimonige Säure in antimoniges Sulfid zurückgeführt. Daher ist es auch sehr wichtig, die Flüssigkeit immer in angemessener Verdünnung zu erhalten, gegenfalls in Folge steigenden Siedepunkts Kohlensäure ausgetrieben wird. Nicht minder wichtig ist es auch, dass das Sieden keine

Chemische Vorgänge bei der Kermesbereitung.

Unterbrechung erleide und die Flüssigkeit somit durch die aufsteigenden Wasserdämpfe vor der oxydirenden Einwirkung der Luft so viel als möglich geschützt bleibe, gegenfalls durch Bildung von Antimonsulfid und wohl auch von unterschwefeligsaurem Natron das Schwefelnatrium und in Folge dessen die Zurückführung der antimonigen Säure in antimoniges Sulfid erheblich vermindert werden würde. Weil aber diese berührten Uebelstände bei aller Vorsicht nicht vollständig umgangen werden können, so fällt im Verlaufe des Erkaltens der heissen alkalischen Flüssigkeit auch ein Theil der entstandenen antimonigen Säure in dem Maasse nieder, als sie aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen übergeht und hierdurch an Löslichkeit verliert, aber stets in natronhaltigem Zustande, wie zuerst von Wittstein und später auch von Terreil nachgewiesen worden ist. Diese Ausscheidung von antimoniger Säure dauert in der erkalteten Flüssigkeit noch fort, nachdem man dieselbe, sobald sie erkaltet ist, von dem braunen Niederschlage durch Abgiessen getrennt hat, so dass demnach der Kermes um so reicher daran ausfallen kann, je länger der Niederschlag in der Flüssigkeit verharrt. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali, wie ursprünglich der Fall war, anstatt kohlensauren Natrons, fällt der Gehalt an antimoniger Säure geringer aus, weil diese in der Lösung des Kalisalzes löslicher ist, als in der des Natronsalzes. Es kann sogar der Fall sein, dass, wenn der Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit sofort von dieser letzteren getrennt wird, derselbe als vollkommen frei von antimoniger Säure sich zeigt. Die Abwesenheit von übersaurem schwefelantimonigsauren Schwefelalkalimetall in dem Niederschlage wird durch den grossen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali in Verhältniss zu der geringen Menge aufgelösten Schwefelantimons bedingt.

Mineralkermes auf trocknem Wege.

Die Ausbeute an Kermes nach dem eben mitgetheilten Verfahren ist übrigens verhältnissmässig gering, was jedoch bei dem geringen Werthe der Materialien und der sehr beschränkten Anwendung des Mittels wenig in Betracht kommen kann. Diese geringe Ausbeute war aber doch die Ursache, dass man bereits in früher Zeit nach einer ergiebigern Bereitungsweise des Kermes sich umsah, die alte Methode auf nassem Wege verliess und zu der von Geoffroy empfohlenen Methode auf trockenem Wege (Schmelzen eines Gemenges aus 2 Th. Schwefelantimon und 1 Th. kohlensaurem Kali, Pulvern der ausgegossenen und erkalteten Masse, Auskochen mit Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen, abermaliges Auskochen des Rückstandes von der ersten Auskochung mit der vom freiwilligen Niederschlage abgegossenen alkalischen Flüssigkeit u. s. w.) überging, und auch diese noch mannigfaltig modificirte. Die ausserordentlich wechselnde Beschaffenheit der also erzielten Präparate in Bezug auf Zusammensetzung und die dadurch bedingte nicht minder wechselnde arzneiliche Wirksamkeit des Mittels haben aber, wie es nicht anders sein konnte, dasselbe bei den Aerzten in solchen Misscredit gebracht, dass von dessen arzneilicher Anwendung kaum noch die Rede ist, obwohl die Pharmakopöen allmälig zu dem alten Bereitungsverfahren auf nassem Wege, welches ein mehr constantes Präparat liefert, zurückgekehrt sind. Weil aber auch hier, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, der Gehalt an antimoniger Säure, welche heftig brechenerregend wirkt, nicht immer ausgeschlossen ist, auch bald grösser, bald geringer ausfallen kann, so dürfte es wohl das Zweckmässigste sein, dem sogenannten Mineralkermes und ebenso auch dem an und für sich kaum wirksamen krystallinischen schwarzen Schwefelantimon das reine amorphe braunrothe antimonige Sulfid zu substituiren, da es leicht von constanter Zusammensetzung und gleichmässig feiner Zertheilung erhalten werden kann. Man verfährt zu diesem Zwecke am sichersten folgendermaassen:

Reines amorphes Schwefelantimon.

Zwei Theile Weinsäure werden in der 5fachen Menge heissen Wassers gelöst, hierauf 1 Th. reiner antimoniger Säure zugefügt, das Ganze unter zuweiligem Umrühren in der Wärme bis zur völligen Auflösung der antimonigen Säure stehen gelassen und die Flüssigkeit endlich noch mit dem 6fachen Volum Wasser verdünnt. Man lässt absetzen, giesst dann in ein passendes Gefäss klar ab, filtrirt den Rest und lässt nun in die Lösung unter zuweiligem Umrühren oder Umschütteln Schwefelwasserstoffgas, welches man entweder mittelst Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 125) oder mittelst Schwefelantimons und arsenfreier roher Salzsäure (wo in letzterem Falle die salzsaure Lösung zur Gewinnung von *Liquor Stibii chlorati* benutzt werden kann vgl. S. 721) entwickelt, einströmen.

bis alles Antimon als Schwefelantimon ausgefällt ist. Man lässt den Niederschlag noch eine Zeitlang innerhalb der überschüssigen Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit verschlossen verweilen und giesst dann das Ganze auf ein doppeltes leinenes Seihetuch, innerhalb dessen ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, wird zu wiederholten Malen frisch ausgekochtes, d. h. luftfreies, Wasser aufgegossen, bis das Abfliessende blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Das saure Filtrat, welches wesentlich nur Weinsäure enthält, kann in zweckmässiger Weise concentrirt und von Neuem zu gleichen Zwecken benutzt werden.

Der wohlausgewaschene Niederschlag wird behutsam ausgepresst, der Pressrückstand dann zerbröckelt, in einem Spahnsiebe über weisses Fliesspapier ausgebreitet, bei gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet und zu Pulver zerrieben. Es ist ein dunkelorangerothes oder hellbraunrothes Pulver, geruch- und geschmacklos, verliert bei allmäligem Erwärmen bis nahe 200° ein wenig (etwa 1 %) Wasser und nimmt eine schwarze Farbe an; höher erhitzt, schmilzt es und erstarrt dann beim Erkalten zu krystallinischem schwarzen Schwefelantimon. An der Luft erhitzt, verhält es sich wie von letzterem (S. 725 u. 728) angegeben. Reines Wasser, ebenso eine kalt bereitete Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron, und eine verdünnte Lösung von Weinsäure nehmen nichts, oder doch nur geringe Spuren von unter dem Einflusse der Luft während des Trocknens und Aufbewahrens entstandener antimoniger Säure, davon auf. Mit officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen und eine Zeit lang in der Kälte digerirt, wird es schwarz und krystallinisch; beim Erwärmen wird es aber vollständig zersetzt, wofern die Säure in hinreichender Menge vorhanden, und in Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und antimoniges Chlorid, welches von der überschüssigen wässerigen Salzsäure aufgenommen wird, übergeführt. Gegen alkalische Laugen verhält es sich wie das schwarze Schwefelantimon, nur geht die Reaction viel schneller vor sich. Von Aetzammoniakflüssigkeit wird es nur wenig angegriffen (Unterschied von Antimonsulfid), von Schwefelammoniumflüssigkeit aber leicht und vollständig aufgenommen.

---

Erkennung und Prüfung des Mineralkermes.

Man erkennt den Mineralkermes und ebenso das amorphe braunrothe antimonige Sulfid am äussern Ansehen und ganz besonders an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle ohne und mit Soda, und auf nassem Wege an dem Verhalten zu Salzsäure. In allen diesen letztern Beziehungen verhalten sich beide Präparate dem schwarzen Schwefelantimon gleich. Die An- oder Abwesenheit von antimoniger Säure ergiebt sich, wenn etwa 1—2 Grm. von dem Präparate in einem Kölbchen mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsaurem Natron eine Zeit lang geschüttelt, die Flüssigkeit dann abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft wird. Bei Anwesenheit von antimoniger Säure entsteht eine orangerothe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag; im Gegenfalle tritt keine Reaction ein.

## b. Antimonsulfid.



$SbS^5 = 202$ oder $Sb^2S^5 = 404$.

(Fünffach-Schwefelantimon, Goldschwefel, orangefarbenes Schwefelantimon. *Sulfidum stibicum, Sulfur auratum, Stibium sulfuratum aurantiacum.*)

§ 391. Das Antimonsulfid kann nicht durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel auf trockenem Wege erzeugt werden, da auf solche Weise immer nur antimoniges Sulfid entsteht, wie gross auch der Ueberschuss an Schwefel sei; sondern man gewinnt es nur auf nassem Wege durch Zersetzung eines alkalischen Sulfosalzes der Sulfantimonsäure,

und zwar benutzt man gewöhnlich zu diesem Zwecke das Natriumsalz, welches sehr leicht und sehr rein sowohl auf trockenem (a), als auch auf nassem Wege (b u. c) gewonnen werden kann.

**Darstellung von schwefelantimonsaurem Schwefelnatrium,**

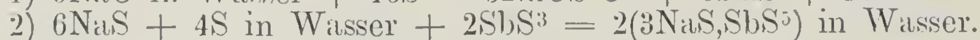
a) Man erhitzt in einem hessischen Schmelztiegel von passender Grösse ein Gemisch aus 8 Th. wasserleerem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohlenpulver bis zum ruhigen Fluss, und trägt dann unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe eine erwärmte Mischung aus 5 Th. fein gepulvertem schwarzen Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel ein. Nachdem alles eingetragen und die Masse abermals ruhig fliesst, giesst man dieselbe in einen bereit stehenden etwas erwärmten eisernen Mörser aus, welchen man sogleich bedeckt, oder man setzt den Tiegel auf einen heissen Ziegelstein und lässt ihn bedeckt erkalten. — Durch die Kohle wird hierbei zunächst das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses löst dann die weiter hinzugesetzte Mischung aus Schwefelantimon (antimonigem Sulfid) und Schwefel auf, damit schwefelantimonsaures Schwefelnatrium ($3NaS,SbS^5$) bildend. Lässt man den Zusatz von Schwefel weg, so wird unter Ausscheidung von metallischem Antimon ebenfalls dasselbe Salz erzeugt, nämlich: $5SbS^3 = 2Sb + 3SbS^5$. Das abgeschiedene Metall ist sehr rein.

Die erkaltete und erstarrte Masse wird grob zerstossen, in einem eisernen Kessel mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, die heisse Flüssigkeit in eine erwärmte Porcellanmensur ausgegossen, diese bedeckt zum Absetzen und Erkalten des Inhalts hingestellt, hierauf klar abgegossen, das letzte filtrirt und das Filter mit etwas heissem Wasser ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf durch Einkochen in einer umstrickten Porcellanschaale über freiem Feuer concentrirt und dann durch Abkühlen krystallisiren gelassen. Man sammelt die Krystalle in einem Verdrängungstrichter, dampft die Mutterlauge, welcher man ein wenig Natronlauge zufügen kann, weiter ein und lässt abermals krystallisiren. Die gesammelten Krystalle werden dann auf Fliesspapier vollends ausgetrocknet; die Ausbeute wird gegen 12 Th. betragen.

**auf nassem Wege.**

b) Man bringt in einem eisernen Kessel 20 Th. Aetznatronlauge, deren Gehalt an Natron $^1/_5$, deren spec. Gew. folglich zwischen 1,28 bis 1,29 beträgt, zum Sieden, löst darin 4 Th. gepulverten Schwefel auf und fügt dann nach geschehener Lösung 6 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon hinzu. Man fährt unter zuweiligem Ersatze des verdampften Wassers mit dem Kochen fort, bis das Schwefelantimon gelöst ist. Man giesst dann in eine erwärmte Porcellanmensur ab und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. — Bei diesem Processe entsteht zunächst durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem Natron unterschwefeligsaures Natron und Natriumübersulfuret, dann durch Wechselwirkung zwischen diesem und dem antimonigen Sulfid dreibasisch-schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, welches nebst dem unterschwefeligsauren Natron in die Flüssigkeit übergeht und durch Krystallisation von diesem getrennt wird, denn letzteres Salz bleibt nach dem Auskrystallisiren des ersteren vollständig in der Mutterlauge zurück. Diese beiden Vorgänge lassen sich somit durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für S und O):

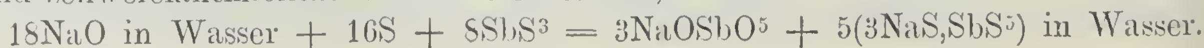

1) $9NaO$ in Wasser $+ 16S = 3NaOS^2O^2 + 6NaS + 4S$ in Wasser.


2) $6NaS + 4S$ in Wasser $+ 2SbS^3 = 2(3NaS,SbS^5)$ in Wasser.

Die Ausbeute an krystallisirtem Salze beträgt gegen 16 Gewichtsth.

Zuweilen werden neben den charakteristischen tetraëdrischen Krystallen des Schwefelzalzes auch sechsseitige pyramidale Krystalle wahrgenommen, welche einem aus schwefelantimonsaurem und unterschwefeligsaurem Natron bestehenden wasserreichen Doppelsalz angehören, das beim Umkrystallisiren durch Auflösen in heissem Wasser und Abkühlen leicht in seine nähere Bestandtheile zerfällt (Unger).

c) Bringt man die Aetznatronlauge im verdünnten Zustande unmittelbar mit dem Schwefel und Schwefelantimon in Wechselwirkung, so entsteht kein unterschwefeligsaures Natron, oder doch nicht wesentlich, sondern antimonsaures Natron und schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, nämlich:


$18NaO$ in Wasser $+ 16S + 8SbS^3 = 3NaOSbO^5 + 5(3NaS,SbS^5)$ in Wasser.

Das sauerstoffantimonsaure Natron bleibt ungelöst, das Schwefelsalz dagegen geht in die Lösung über. Dieses Verfahren, welches von E. Mitscherlich herrührt, wird von mehreren Pharmakopöen vorgeschrieben. Auf 18 Gewichtsth. Schwefelantimon und 3½ Gewichtsth. Schwefel wird die mittelst 35 Gewichtsth. krystallisirten kohlensauren Natrons, 13 Gewichtsth. gebrannten Kalks und 120 bis 150 Th. Wassers gewonnene verdünnte Aetznatronlauge angewandt und mit dieser die Mischung aus Schwefelantimon und Schwefel unter Umrühren einige Stunden lang in einem eisernen Kessel gekocht. Mit der Abkochung wird ganz wie im Vorhergehenden verfahren. Die schliesslich erhaltene Salzlösung enthält wesentlich nur schwefelantimonsaures Schwefelnatrium. Die Ausbeute an Schwefelsalz beträgt sehr nahe 30 Theile.

Das schwefelantimonsaure Schwefelnatrium (*Sulfo-stibias natricus s. Stibio-Natrium sulfuratum*), gewöhnlich nach dem Entdecker Schlippe'sches oder auch Goldschwefelsalz genannt, bildet farblose oder schwach gelblich gefärbte tetraëdrische Krystalle, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $3\,NaS, SbS^5\,18\,HO$ oder $SbS^4Na^3 + 9\,H^2O = 481$ entsprechen, welche demnach in 100 Th. 24,32 Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), 42,00 Antimonsulfid und 33,68 Wasser enthalten. An der Luft werden sie oberflächlich braun durch Ausscheidung von Schwefelantimon, in Folge einer Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure und des atmosphärischen Sauerstoffs, doch erstreckt sich die Zersetzung nicht weit. Sie sind in 3 Th. kaltem, viel mehr in heissem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Wird die wässerige Lösung mit fein gepulvertem metallischen Antimon gekocht, so wird unter Reduction des Antimonsulfids zu antimonigem Sulfid ein Theil des Metalls aufgenommen, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein Theil des antimonigen Sulfids als amorphes braunrothes Schwefelantimon ab, jedoch durch etwas übersaures schwefelantimonigsaures Schwefelnatrium verunreinigt, welches aber durch Digestion mit etwas Weinsäurelösung entfernt werden kann. Dasselbe findet auch statt, wenn die Lösung des schwefelantimonsauren Schwefelnatriums mit antimoniger Säure gekocht wird, doch entsteht hierbei gleichzeitig antimonsaures Natron. Dagegen wird beim Kochen der Lösung mit Schwefelantimon nichts von letzterem aufgenommen. Hierdurch unterscheiden sich die sulfantimonsauren Alkalien wesentlich von den sulfantimonigsauren. Wird eine Lösung von sulfantimonsaurem Schwefelnatrium tropfenweise zur Lösung eines Schwermetalloxydsalzes zugefügt, so dass letzteres in Ueberschuss bleibt, und dann das Ganze bis zum Sieden erhitzt, so fällt ein Gemenge von Schwefelmetall und Antimonsäure nieder. Verfährt man dagegen in umgekehrter Weise, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Antimonsulfid mit einem Schwermetallsulfuret, und die Lösung enthält ein neutrales Natronsalz (Rammelsberg).

Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium.

§ 392. Säuren fällen aus der Lösung des sulfantimonsauren Schwefelnatriums die Sulfantimonsäure (Antimonsulfid) nieder, indem hierbei das Schwefelnatrium auf Kosten von Wasser in Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und Natriumoxyd übergeführt wird, welches letztere mit der angewandten Säure sich vereinigt. Hierauf nun beruht die Gewinnung des als Arzneimittel angewandten Antimonsulfids oder Goldschwefels.

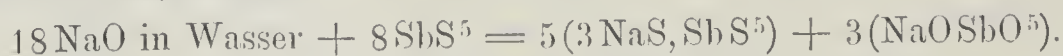
Dessen Verhalten zu Säuren.

Man löst zu diesem Behufe 16 Th. von dem Sulfosalz in der 4fachen Menge Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und verdünnt das Filtrat noch mit gleich viel reinem Wasser. Andererseits verdünnt man in einem irdenen Topfe 5 Th. reine

*Darstellung des Goldschwefels.* concentrirte Schwefelsäure (man kann auch gewöhnliche englische Schwefelsäure benutzen, doch muss man dieselbe vorher durch Verdünnung mit 6—8 Th. Wasser und Absetzenlassen vom Blei und darauf durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom Arsen befreien) mit der 20 fachen Menge Wasser und giesst unter stetem Umrühren mit einem hölzernen Stabe die Salzlösung in die Säure ein, welche zuletzt etwas vorwaltend bleiben muss, um eine etwaige Einmengung von Schwefeleisen zu verhüten. Man lässt absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Abgiessen oder mittelst eines Glashebers, giesst den Bodensatz auf ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand mit zwischenliegendem Fliesspapier, lässt gut abtropfen, bringt dann den Rückstand vorsichtig in den Topf zurück, zerrührt ihn mit frisch ausgekochtem Wasser, lässt abermals absetzen und verfährt weiter wie im Vorhergehenden. Man wiederholt diese Operation noch 3—4 mal, d. h. bis die abfliessende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet, presst dann den Niederschlag vorsichtig aus, zerbröckelt den Pressrückstand mit den Fingern, lässt in einem Spahnsiebe über weissem Fliesspapier in gelinder Wärme vollständig austrocknen und zerreibt endlich zu feinem Pulver. Die Ausbeute wird 6 Th. oder etwas darüber betragen.

*Goldschwefel.* Der also bereitete Goldschwefel ist ein feines, lockeres, fast geruch- und geschmackloses Pulver von dunkler orangerother Farbe, bei $100^0$ getrocknet in 100 Th. 60,6 Antimon und 39,4 Schwefel enthaltend. Bei Ausschluss der Luft erhitzt, entweicht Schwefel und es bleibt schwarzes antimoniges Sulfid zurück. In einem Strome Wasserstoffgases erhitzt, giebt Antimonsulfid: Schwefelwasserstoff, Schwefel und Antimonmetall. Beim Erhitzen mit Cyankalium verhält es sich dem antimonigen Sulfid gleich, nur beträgt die Menge des reducirten Metalles weniger; bei gleichzeitig vorhandenem freien Schwefel wird gar kein Metall reducirt, sondern es geht dasselbe ganz in Sulfosalz über. — Wasser und Weingeist nehmen von gut ausgewaschenem Goldschwefel nichts auf, ebenso auch eine wässerige Lösung von Weinsäure, es sei denn, dass sich in Folge längrer und nicht sorgfältiger Aufbewahrung etwas antimonige Säure darin erzeugt habe, in welchem Falle die abfiltrirte weinsaure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser mehr oder weniger röthlichgelb getrübt wird. Chlorwasserstoffsäure mit Antimonsulfid erwärmt, zersetzt es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Erzeugung von antimonigem Chlorür, welches in die salzsaure Flüssigkeit übergeht, nämlich: $SbS^5 + 3HCl = 3HS + 2S + SbCl^3$.

Mit Wasser abgerieben und dann in einem verschlossenen Gefässe mit Salmiakgeist digerirt, wird es vollständig oder fast vollständig aufgenommen. Eine Auflösung von officinellem kohlensauren Ammon nimmt dagegen nur sehr wenig davon auf. Aetzkali- und Aetznatronflüssigkeit dagegen entfärben es augenblicklich und führen es in sulfantimonsaures Sulfuret und sauerstoffantimonsaures Alkali über, welches letztere ungelöst bleibt, wenn Natronlauge oder concentrirte Kalilauge in Uebermaass angewandt wurde, nämlich:



$$18NaO \text{ in Wasser} + 8SbS^5 = 5(3NaS, SbS^5) + 3(NaOSbO^5).$$

Aehnlich verhalten sich die Lösungen von kohlensauren Alkalien, wenn Goldschwefel damit gekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich, wenn kohlensaures Natron angewandt wurde, viel antimonsaures Natron ab, aber kein Schwefelantimon, wie es bei Anwendung von antimonigem Sulfid der Fall ist. Zweifach-kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung, ebenso Auflösungen von offic. phosphorsaurem und von borsaurem Natron

(Unterschied vom Schwefelarsen). — Mit sauren Pflanzensäften, Sauerhonig u. dgl. längere Zeit in Berührung, erleidet Goldschwefel allmälig eine Zersetzung; es wird Schwefelwasserstoff und antimonige Säure erzeugt, wodurch solche Mischungen brechenerregende Wirkung erlangen. Mischungen aus Goldschwefel und Calomel sind ebenfalls bei längerer Aufbewahrung einer allmälig eintretenden Umsetzung der Gemengtheile unterworfen und wirken ebenfalls dann brechenerregend. Es dürfen daher die sogenannten Plümer'schen Pulver nicht längere Zeit vorräthig gehalten werden.

Erkennung und Prüfung des Goldschwefels.

Man erkennt den Goldschwefel als solchen leicht am äussern Ansehen, dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre ohne und mit Soda, und beim Erwärmen mit officineller Salzsäure in einem Reagircylinder oder Kölbchen, welche sämmtliche Verhältnisse denen des Mineralkermes unter ähnlichen Umständen im Wesentlichen gleich sind. Die Verschiedenheit beider geht, ausser aus der Farbe, hinreichend aus den im Vorhergehenden angegebenen besonderen Eigenthümlichheiten hervor, und ebenso auch die Reinheit. — Die specielle Prüfung auf einen Gehalt an Schwefelarsen kann nöthigenfalls ganz in derselben Weise wie die Prüfung des schwarzen Schwefelantimons nach derselben Richtung hin (vg. S. 727) ausgeführt werden.

---

*Sapo stibiatus.*

§ 393. Spiessglanzseife, *Sulfur auratum saponatum, Sapo stibiatus s. antimonialis.* Dieses Präparat, welches gegenwärtig nur noch selten als Arzneimittel verordnet wird, ist im Wesentlichen ein Gemisch aus Goldschwefelsalz und Alkaliseife in dem Verhältnisse von 1 : 3 und soll nach der gewöhnlichen Vorschrift durch Auflösen von 1 Th. Goldschwefel (Antimonsulfid) in Aetzkalilauge, wobei schwefelantimonsaures Schwefelkalium und antimonsaures Kali, das zum grossen Theil ungelöst zurückbleibt, entstehen (vgl. S. 734), Verdünnen und Filtriren der Lösung, Vermischen des Filtrats mit 6 Th. medicinischer Seife und Verdunsten der Mischung bis zur Consistenz einer Pillenmasse bereitet werden. Bei längerer Aufbewahrung, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten ist, erleidet das Präparat eine Zersetzung, das Schwefelantimonsalz oxydirt sich allmälig zu antimonig- und endlich zu antimonsaurem Kali. Es ist daher vorzuziehen, die Spiessglanzseife *ex tempore* zu bereiten, was bei Anwendung des Goldschwefelsalzes, dessen Entdeckung ohnedem durch die Spiessglanzseifetinctur (*Tinctura s. Liquor saponis stibiati*) veranlasst wurde (Schweigg. Journ. B. 33, S. 320), sehr schnell ausgeführt werden kann. Man zerreibt zu diesem Behufe in einem Porcellanmörser 1 Th. dieses Salzes möglichst fein und mischt 3 Th. Seifenpulver dazu.

*Calcaria stibiato-sulfurata.*

§ 394. Schwefelspiessglanzkalk. Ein anderes, gegenwärtig ebenfalls ziemlich obsolet gewordenes Antimonialmittel ist das ehemals unter dem Namen *Calx Antimonii c. sulfure Hofmanni* (*Calcaria sulfurato-stibiata Ph. Bor. prist.*) bekannte Präparat. Nach den meisten Vorschriften sollte es durch Glühen eines Gemisches aus Schwefelantimon und kohlensaurem oder entkohlensäuertem Kalk mit oder ohne Zusatz von Schwefel, oder auch auf nassem Wege durch Eintrocknen eines Gemisches aus Aetzkalk, Goldschwefel und Wasser bereitet werden, wobei die von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzen sehr mannigfaltig unter einander abweichen und ausserdem auch je nach der Art des speciellen Verfahrens die Beschaffenheit des Präparats in Betreff der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung sehr verschieden ausfällt. Man entgeht allen diesen Uebelständen, wenn man das Mittel ganz einfach durch inniges Mischen von amorphem braunrothen Schwefelantimon oder auch Goldschwefel mit Schwefelcalcium in bestimmten Verhältnissen (etwa wie 1 : 4) bereitet. Man erhält auf diese Weise ein blassbräunliches oder gelbliches Pulver, welches zum grossen Theil in Wasser löslich ist, zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von hepatischem Geruch und Geschmack, worin Säuren einen reichlichen orangerothen Niederschlag veranlassen.

## 56. Arsen.

As = 75.

(*Arsenium.*)

Vorkommen des Arsens im Mineralreiche.

§ 395. Das Arsenmetall, obwohl es natürlich sich vorfindet, war in älterer Zeit nicht bekannt; das ἀρσενικόν der griechischen Schriftsteller ist Schwefelarsen oder Operment. Der Darstellung des metallischen Arsens geschieht zuerst mit Bestimmtheit in den Schriften Alberts von Bollstädt (gewöhnlich unter dem Namen Albertus Magnus bekannt, welcher in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts Bischof von Regensburg war) Erwähnung. Das Arsen findet sich im Mineralreiche sowohl gediegen (gewöhnlich Scherbenkobalt, *Cobaltum in testis*, genannt), als auch vererzt, nämlich durch Sauerstoff in der Arsenikblüthe (arsenige Säure) und mehreren arsensauren Salzen, so im Pharmakolith (arsensaurer Kalk), im Skorodit und Würfelerz (arsensaures Eisenoxydoxydul), im Eisenpecherz (arsensaures Eisenoxyd), im Olivenerz, Linsenerz, Kupferglimmer und Kupferschaum (arsensaure Kupfersalze), ferner durch Schwefel im Realgar und im Rauschgelb oder Operment, endlich, und zwar am häufigsten, als Vererzungsmittel anderer Metalle, besonders des Eisens im Arsenikkies oder Giftkies, wovon man zwei Arten zu unterscheiden hat, nämlich weichen Giftkies oder Arsenikalkies, = FeAs, und harten Giftkies oder Misspickel, = $FeAs,FeS^2$. Aus beiden Arten von Giftkies wird durch Erhitzen bei Luftabschluss matallisches Arsen, und durch Erhitzen bei Luftzutritt arsenige Säure gewonnen.

Arsenmetall.

Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich *Cobaltum* genannt, obwohl es mit dem wirklichen Kobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbenkobalt, von schwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder ist ein aus dem Arsenkiese durch Sublimation gewonnenes Product (Fliegenstein, zuweilen bis 8 % Schwefelarsen enthaltend, wenn aus Misspickel gewonnen), welches gewöhnlich bröckliche, oder aus glänzenden Blättchen bestehende Massen darstellt. Frisch sublimirt besitzt das Arsen eine stahlgraue Farbe und starken Metallglanz, ein spec. Gew. sehr nahe an 6. An der Luft läuft es leicht an in Folge oberflächlicher Oxydation (Suboxyd), wird blind und färbt sich bräunlich grauschwarz, ist geruchlos, spröde, geht, bei Ausschluss der Luft bis zum beginnenden Glühen erhitzt, unmittelbar aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über, und der Dampf verdichtet sich in dem kälteren Theile des Apparats zu einem metallischglänzenden Sublimat oder, bei grössern Mengen, zu einer Kruste von glänzenden blätterigen Krystallen.

Gewinnung krystallisirten Arsens.

Behufs der Gewinnung von sehr schönen Krystallen verfährt man nach A. Bette's Angabe sehr zweckmässig folgendermaassen: man füllt ein gewöhnliches Arzneiglas mit nicht zu dickem Boden zur Hälfte mit zerkleinertem käuflichen Scherbenkobalt, verschliesst die Oeffnung lose mit einem Kreidestöpsel, stellt das Glas in einen bereits etwas Sand enthaltenden hessischen Tiegel von angemessener Grösse, umgiebt es bis zur Hälfte mit Sand, die andere Hälfte mit Asche, erhitzt

dann den Tiegel anfangs sehr allmälig und endlich bis zum schwachen Glühen, stülpt, sobald die Sublimation im Gange ist, einen andern Tiegel darüber, unterhält das Feuer noch eine kurze Weile und entfernt hierauf die Kohlen. Während des langsamen Erkaltens bilden sich die schönsten Krystalle, welche auch nach längerer Zeit ihre Festigkeit unverändert bewahrt haben.

Entweicht der Arsendampf in die Luft, so geht der Arsen durch Aufnahme von Sauerstoff in arsenige Säure über und entwickelt dabei einen höchst widerlichen knoblauchartigen Geruch, dessen Auftreten für Arsen höchst charakteristisch ist und zur schnellen Erkennung desselben führt, sowohl wenn es in reiner Form vorliegt, als auch in vielen seiner natürlich vorkommenden Verbindungen mit anderen Metallen, so namentlich den arsenreichen Verbindungen desselben mit Eisen (Arsenikkies), Kobalt (Arsenikkobalt, Speiskobalt), Nickel (Kupfernickel, Arseniknickel), Kupfer (Condurrit, Weisskupfer).

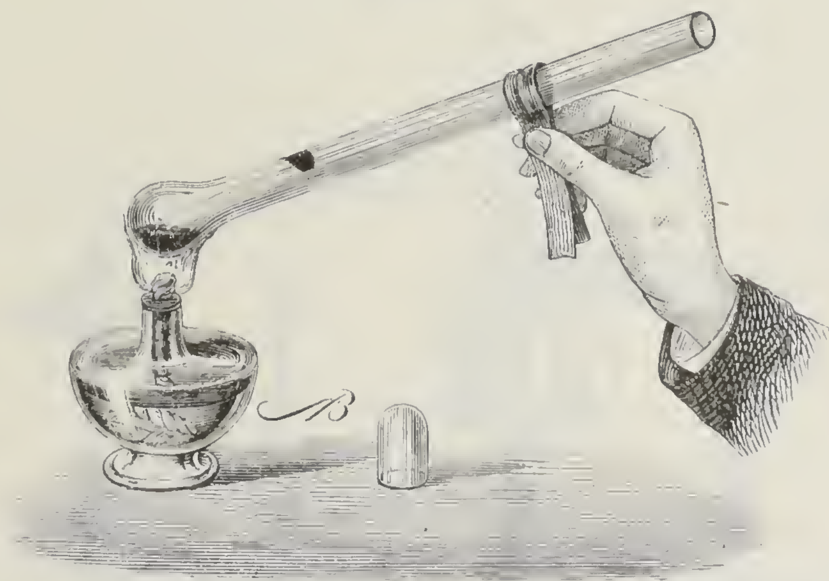
Erkennung der Arsenmetalle.

Man hat zu diesem Behufe nur nöthig, eine kleine Probe von dem zu prüfenden Körper auf der Kohle mittelst des Löthrohrs zu erhitzen — der Geruch kommt sogleich zum Vorschein, auch entsteht auf der Kohle ein Beschlag von arseniger Säure in Folge der stattgefundenen Oxydation der Arsendämpfe durch atmosphärischen Sauerstoff. Der Beschlag ist weiss, in dünnen Lagen graulich und lässt sich durch blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich wieder forttreiben. Bläst man ihn heftig mit der Reductionsflamme an, so verschwindet er mit einem schwachen hellblauen Scheine, wobei der Knoblauchgeruch ebenfalls wahrgenommen wird. — Man kann auch eine etwas grössere Probe des fraglichen Körpers in einer engen, an einem Ende durch Ausziehen und Verschmelzen verschlossenen Glasröhre (Fig. 130) oder in einem Sublimirkölbchen (Fig. 131) über der Weingeist- oder Gaslampe erhitzen — reines Arsen sublimirt ohne Rückstand, die genannten Arsenmetalle geben ein spiegelndes

Fig. 130.



Fig. 131.



Sublimat und hinterlassen mehrentheils einen arsenärmeren Rückstand. Wird nun der untere Theil der Röhre mit einer kantigen Feile abgeschnitten, und die Stelle wo das Sublimat sich befindet, erhitzt, um es herauszutreiben, so wird der Knoblauchgeruch sogleich bemerkbar.

§. 396. Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet, wie schon erwähnt, eine Oxydation des Arsens zunächst zu Arsensuboxyd, sodann zu arseniger

Erkennung des Arsens im Allgemeinen.

Säure statt, besonders wenn es befeuchtet dem Zutritt der Luft dargeboten wird. Aufgehäufte Massen von gepulvertem Arsen sind schon auf diese Weise in Selbstentzündung gerathen. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Arsen nicht zersetzt, doch wird es, damit in Berührung, arsenhaltig, da letzteres, wenn nicht frisch bereitet, stets oberflächlich oxydirt ist, und das Wasser aus dieser dünnen Oxydschicht arsenige Säure aufnimmt, und auch durch seinen Luftgehalt eine weitere Bildung von letzterer veranlasst. Mit conc. Kalilauge gekocht, wird Arsen unter Entwickelung von Wasserstoffgas als arsenigsaures Kali aufgenommen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird Arsen leicht zu arseniger Säure oxydirt, besonders in der Wärme. Chlorwasserstoffsäure und vegetabilische Säuren verhalten sich Arsen gegenüber dem Wasser ähnlich, d. h. sie rufen nur unter Vermittelung der Luft eine Oxydation hervor. Dagegen geht aus allen, oxydirtes Arsen enthaltenden, Verbindungen bei Digestion derselben mit wässeriger Salzsäure das oxydirte Arsen leicht in die wässerige Salzsäure über, und wird eine solche Lösung mit metallischem Zink (am besten in Form von Blechabschnitzeln) in Wechselwirkung gebracht, so wird in gleichem Moment durch das Zink Wasserstoff und Arsen frei gemacht. Ein Theil des letzteren scheidet sich, das Zink mit einem schwarzen Ueberzug überkleidend, metallisch ab, während ein anderer Theil im Momente des Freiwerdens mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, $AsH^3$, eingeht, welche dem übrigen Wasserstoff sich beimengt, so dass nicht reines, sondern arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas auftritt, dessen Arsengehalt, sei er auch noch so gering, sehr leicht nachgewiesen werden kann. Daher auch die vielfache Benutzung dieser Thatsache zur Erkennung der Gegenwart von oxydirtem Arsen unter Umständen, wo eine anderweitige Erkennungsweise sehr schwierig ist.

Fig. 132.

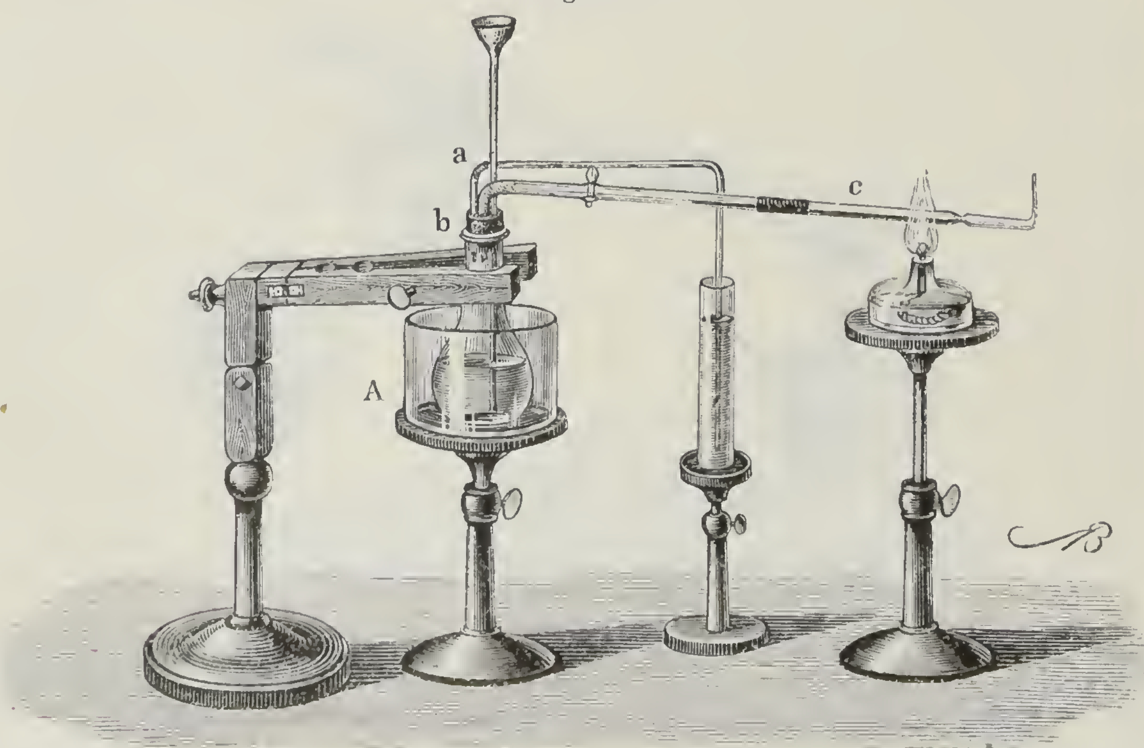



Fig. 132 stellt einen zu diesem Zwecke sehr geeigneten Apparat dar. Derselbe besteht aus einer Gasentwickelungsflasche *A*, worin zunächst einige Stäbe

reinen Zinks oder Abschnitzel arsenfreien Zinkblechs (schlesisches Zinkblech ist im Allgemeinen arsenfrei) eingetragen worden sind, und welche dann mit einem 3fach durchbohrten Kautschuckstöpsel verstopft wird. In die mittlere Oeffnung des Stöpsels ist eine lange Trichterröhre eingelassen, welche bis nahe an den Boden reicht, in die zweite (*a*) der sogleich unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze verticale Schenkel eines dreischenkeligen Gasausführungsrohrs, in die dritte endlich der ebenfalls unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze Schenkel (worin, ebenso auch im vorhergehenden, ein wenig Baumwolle lose eingeschoben ist, um aufgespritzte Feuchtigkeit zurückzuhalten) eines zweischenkeligen Rohres, dessen äusserer horizontaler Theil mit einem Hahne versehen und mit einer zweiten Röhre (*c*) verbunden ist, deren ausgezogenes offenes Ende etwas nach Aufwärts gebogen ist. Die Verbindung beider letztern Röhren ist durch einen in beide Röhren reichenden massiven Glasstab, welcher gleichzeitig dazu dient, dem Rohre eine grössere Starrheit und dem durchströmenden Gase mehr Berührungsfläche darzubieten, und ein Stückchen Kautschuckrohr bewirkt. Der äussere längere verticale Schenkel des ersteren Gasausführungsrohrs taucht in eine verdünnte (1 : 100) wässerige Lösung von Höllenstein. Das Gasentwickelungsgefäss selbst steht in einem andern geeigneten Gefässe, worin es erforderlichen Falls mit kaltem Wasser umgeben werden kann.

Wird nun, nachdem der Apparat in der eben beschriebenen Weise zusammengesetzt worden ist, durch die Trichterröhre verdünnte reine Schwefelsäure (1 Th. reine concentr. Schwefelsäure auf 5 Th. Wasser) in die Flasche gegossen, so dass diese bis zur Hälfte oder bis zu ⅔ davon angefüllt werde, so beginnt alsbald vom Zink aus eine Entwickelung von Wasserstoffgas, welches, wenn der Hahn des äusseren horizontalen Gasausführungsrohres geschlossen ist, durch die andere Röhre in die Höllensteinlösung einströmt, welche dadurch, wenn das Zink frei ist von jeder Spur Arsen, Antimon, Phosphor und Schwefel, auch nach längerer Zeit keine Trübung erleidet. Wird nun nach einiger Zeit und nachdem somit alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, der Hahn des horizontalen Rohres geöffnet, so entweicht das Gas durch dieses, kann durch Annäherung einer brennenden Kerze entzündet werden und brennt unter den angegebenen Bedingungen mit farbloser kaum sichtbarer Flamme, welche auch auf eine unmittelbar darüber gehaltene Porcellanplatte nichts Farbiges absetzt. Giesst man aber nun, nachdem man den Hahn wieder geschlossen, von der, oxydirtes Arsen enthaltenden, sauren Flüssigkeit durch die Trichterröhre etwas ein, so wird die Gasentwickelung lebhafter, und man muss, um dieselbe zu mässigen, kaltes Wasser in das äussere Gefäss giessen. Die Höllensteinlösung trübt sich und nimmt allmälig eine schwarze Farbe an, indem darin durch das hindurchströmende arsenwasserstoffhaltige Gas Silber metallisch abgeschieden wird, wobei gleichzeitig das Arsen zu arseniger Säure sich oxydirt, und als solche in die Lösung übergeht. Wird nun der Hahn wieder geöffnet und das austretende Gas entzündet, wobei man den Hahn nur soweit öffnet, dass die Flamme nur eine geringe Ausdehnung habe, so zeigt diese eine deutliche bläuliche Färbung, setzt auch auf eine unmittelbar darüber gehaltene Porcellanplaltte, in Folge der durch die Abkühlung und den gehemmten Luftzutritt veranlassten unvollkommenen Verbrennung, unverbranntes Arsen in Gestalt eines bräunlich-schwarzen Fleckens ab (Fig. 133), welcher beim Befeuchten mit einer Chlornatronlösung sehr schnell verschwindet (Unterschied von Antimonflecken, welche durch Chlornatronflüssigkeit nicht aufgelöst werden). Wird die Porcellanplatte oder am besten der Deckel eines Porcellantiegels nicht unmittelbar in die Flamme, sondern etwas oberhalb derselben gehalten, so wird die Verbrennung des Arsens nicht gehindert und es lagert sich nicht Arsen, sondern arsenige Säure auf das Porcellan ab (Fig. 134). Diese ist allerdings unmittelbar kaum zu erkennen,

Woran Arsenwasserstoffgas erkannt werden kann.

Fig. 133.



Fig. 134.

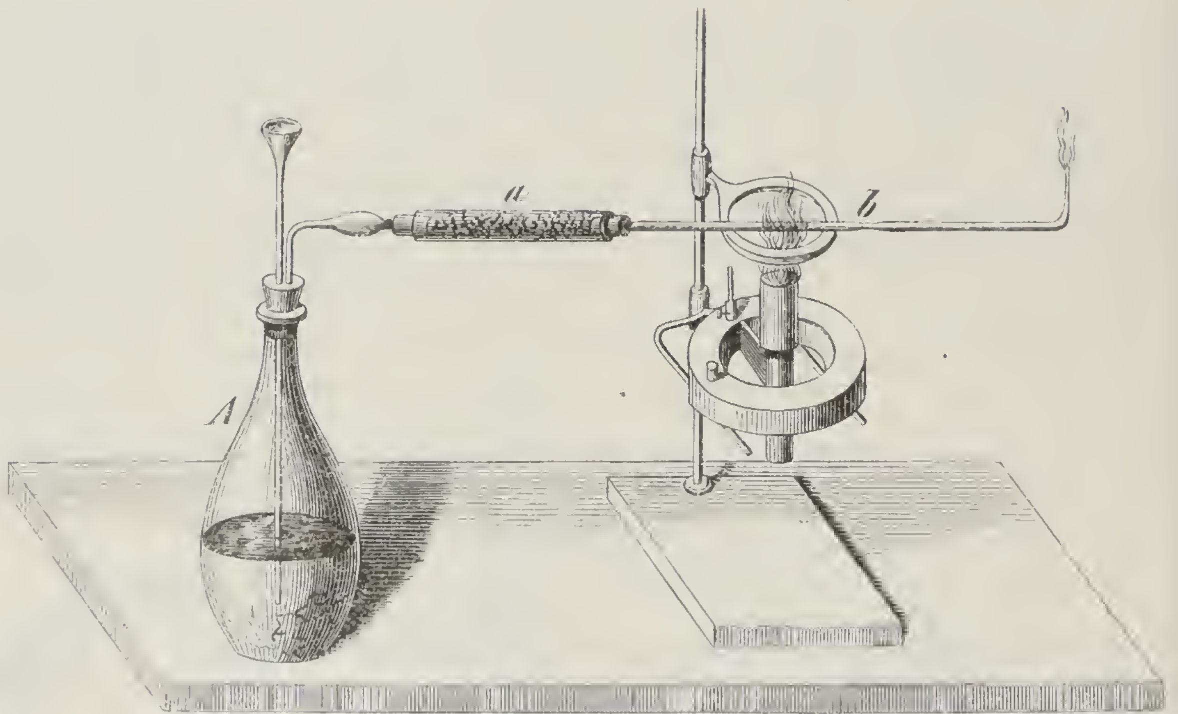


wohl aber wenn man den Deckel zunächst mittelst eines Glasstabes mit etwas verdünnter Salzsäure befeuchtet und dann Schwefelwasserstoffwasser aufgiesst — es entsteht eine citrongelbe Trübung (antimonige Säure giebt unter gleichen Verhältnissen eine orangerothe Trübung); oder man befeuchtet den Deckel, anstatt mit Salzsäure, mit einer schwach ammoniakalischen verdünnten Höllensteinlösung — es entsteht eine dottergelbe Trübung (antimonige Säure giebt unter ähnlichen Verhältnissen anfangs keine Reaction, aber bei gelindem Erwärmen des Deckels entsteht eine Schwärzung). — Wird gleichzeitig mit dem Versuche behufs der Aufsammlung von arseniger Säure innerhalb des Porcellandeckels das Rohr, durch welches das Gas strömt, durch eine untergesetzte Weingeist- oder Gaslampe an einer Stelle stark erhitzt, so erleidet das hindurchströmende Arsenwasserstoffgas an der erhitzten Stelle zum Theil eine Spaltung in seine Bestandtheile und es lagert sich oberhalb der erhitzten Stelle metallisches Arsen ab (Unterschied von Antimonwasserstoff, welcher unter ähnlichen Verhältnissen metallisches Antimon unmittelbar an der erhitzten Stelle sowohl auf die innern Wandungen des Rohres, als auf den innen befindlichen Glasstab absetzen würde).

Marsh'scher Apparat.

Zur Ausführung dieses Versuchs allein kann auch ein in nachstehender Weise (Fig. 135) construirter einfacherer Apparat benutzt werden. In der Flasche *A* wird mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, welches beim Hindurchströmen durch das, Stücke von Chlorcalcium enthaltende, Rohr *a* die Feuchtigkeit abgiebt. Nachdem die Gasentwickelung eine Zeit lang angedauert hat und somit alle atmosphärische Luft aus dem

Fig. 135.




Apparate ausgetrieben ist, erhitzt man das Rohr *b* an einer Stelle bis zum Glühen und zündet gleichzeitig das ausströmende Gas an. Sind nun Zink und Schwefelsäure arsenfrei, so bleibt das Rohr oberhalb der erhitzten Stelle rein, auch zeigt die Flamme des brennenden Gases keine bläuliche Färbung. Man umgiebt nun das Gasentwickelungsgefäss mit kaltem Wasser und giesst durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit ein. Alsbald kommen nun bei vorhandenem Arsen die beiden angeführten Erscheinungen zum Vorschein. Schneidet man nach dem Erkalten mit Hilfe einer kantigen Feile das abgenommene Rohr unterhalb des Sublimats ab, und treibt durch Erhitzen letzteres heraus, so giebt sich alsbald der charakteristische Knoblauchgeruch zu erkennen. Oder taucht man das Rohr mit seinem Inhalt in etwas verdünntes Bromwasser, so wird das metallische Sublimat aufgelöst; giesst man nun die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, lässt das überschüssige Brom an der Luft verdunsten und fügt dann zu dem Reste Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht eine gelbe Trübung durch Abscheidung von Schwefelarsen (Antimon würde unter gleichen Verhältnissen eine orangerothe Trübung geben).

Die Höllensteinlösung, durch welche arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas hindurchgeströmt ist, enthält, wie schon erwähnt, arsenige Säure und mehrentheils noch unzersetztes Silbersalz und freie Salpetersäure; wird nun zu derselben tropfenweise verdünnter Salmiakgeist zugesetzt, so entsteht darin ein dottergelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, welcher bei weiterem Zusatze von Salmiakgeist wieder verschwindet. Die entstandene arsenige Säure kann ausserdem noch auf die Weise nachgewiesen werden, dass man das noch vorhandene Silbersalz durch Salzsäure niederschlägt und nach Abfiltriren des Chlorsilbers das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. — Man bezeichnet gewöhnlich die oben beschriebene Erkennungsweise des Arsens durch Erzeugung von Arsenwasserstoffgas mit dem Namen Marsh'sche Probe, nach dem engl. Chemiker Marsh, welcher zuerst dieses Verfahren zu solchem Zweck angewandt.

---

Die quantitative Bestimmung des Arsens geschieht entweder in der Form von arsenigem Sulfid (vgl. S. 746) oder von arsensaurer Ammon-Magnesia (vgl. S. 744 und 754).

## 1. Arsen und Sauerstoff.

Arsen vereinigt sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen, Arsensuboxyd, AsO oder $As^2O$ (v. Bonstorff), arsenige Säure, $AsO^3$ oder $As^2O^3$, und Arsensäure, $AsO^5$ oder $As^2O^5$, erzeugend. — Das Arsensuboxyd ist die grauschwarze Substanz, mit welcher sich metallisches Arsen beim Liegen an der Luft überzieht. Beim Erhitzen, ebenso bei der Behandlung mit Wasser, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, zerfällt es in metallisches Arsen und arsenige Säure. Die arsenige Säure ist wie die antimonige Säure ein amphoterisches Oxyd und giebt mit Weinsäure und Kali ein dem Brechweinstein ähnliches Salz, in welchem sie die Stelle einer Base einnimmt. Die Arsensäure ist ausschliesslich Säure. Arsensauerstoffverbindungen.

### a. Arsenige Säure.

$AsO^3 = 99$ oder $As^2O^3 = 198$ (wenn $O = 16$).

(*Acidum arseniosum.*)

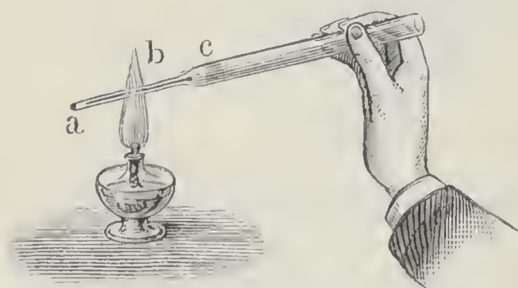
§ 397. Die arsenige Säure, gewöhnlich auch kurzweg weisser Arsenik (*Arsenicum album*) genannt, in 100 Th. aus 75,75 Arsen und 24,25 Sauerstoff bestehend, wird entweder als Nebenproduct beim Rösten der arsenhaltigen Kobalt-, Nickel- und Zinnerze gewonnen, indem man die von den Erzen abziehenden Dämpfe zur Condensation der arsenigen Säure in horizontale Kanäle oder Kammern leitet, oder sie wird in eigenen Hütten (Gifthütten) erzeugt durch Rösten von Arsenikkies bei Zutritt der Luft. Das Eisen wird zu Eisenoxyd oxydirt und bleibt als solches auf dem Herde zurück; das Arsen geht in arsenige Säure über, welche man in den eben erwähnten Kammern oder horizontalen Kanälen (Giftfängen) sich condensiren lässt. Das reine Arsenikeisen (Arsenikalkies, weicher Giftkies) giebt hierbei reine pulverige arsenige Säure, das schwefelhaltige Arsenikeisen (harter Giftkies oder Misspickel) giebt eine von schwefeliger Säure mehr oder Weisser Arsenik.

Arsenige Säure.

weniger durchdrungene arsenige Säure. Das pulverige Sublimat kommt theils in diesem Zustande unter dem Namen Giftmehl unmittelbar in den Handel, theils wird es nachträglich noch einer wiederholten Sublimation unterworfen (raffinirt), und zwar in der Art, dass die arsenige Säure dabei zu einer durchscheinenden glasigen Masse (weisses Arsenikglas) zusammenschmilzt. Das Arsenikglas, eine compacte, durchscheinende, farblose oder schwach gelbliche glasige Masse, ist amorphe arsenige Säure. Mit der Zeit wird es allmälig von aussen nach dem Innern zu undurchsichtig, milchweiss-porcellanartig, indem es in krystallinische arsenige Säure sich umwandelt und dabei am spec. Gew. abnimmt. Das spec. Gew. der glasigen Säure ist nämlich 3,7385, das der porcellanartigen = 3,699 (Guibourt). Der Uebergang der amorphen arsenigen Säure in krystallinische geht auf nassem Wege sehr schnell vor sich und ist hier von Lichtentwickelung begleitet. Wird nämlich zerriebene glasige arsenige Säure mit Salzsäure in der Hitze behandelt, so wird davon eine grössere Menge gelöst, als die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst zu halten vermag. Dieses Mehr scheidet sich nun beim Erkalten krystallinisch ab, und man bemerkt im Dunkeln, wie die Entstehung eines jeden Krystalls von einem blitzähnlichen Leuchten begleitet ist. Werden die entstandenen Krystalle mit der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, von Neuem erwärmt, so werden sie wieder gelöst und entstehen beim Erkalten von Neuem, aber ohne Lichtentwickelung. Auf einem Porcellanscherben, Glas oder Platinblech erhitzt, verdampft die arsenige Säure, ohne vorher zu schmelzen, als ein weisser geruchloser Rauch; kommt aber dieser Rauch mit reducirenden Substanzen in Berührung, so tritt sogleich der auffallende knoblauchartige Geruch des Arsendampfes hervor. Dies ist z. B. der Fall, wenn man etwas davon auf glühende Kohlen oder ein glühendes Eisenblech streut.

Um bei diesem Versuche das Arsen nicht blos durch den Sinn des Geruchs, sondern auch durch den Sinn des Gesichts wahrnehmbar zu machen, führt man denselben in einer Glasröhre aus von der in Fig. 136 dargestellten Form. Man bringt ein Körnchen von der weissen Substanz in die Röhre, so dass es am äussersten Ende (*a*) des ausgezogenen Theils zu liegen kommt, schiebt dann einen oder einige frisch ausgeglühte Kohlensplitterchen darüber, bringt diese zunächst durch eine untergehaltene Weingeistflamme zum Glühen und rückt alsbald auch den Theil *a* in die Flamme — die arsenige Säure verdampft und wird beim Hinüberströmen über die glühende Kohle zu Metall reducirt, welches oberhalb der erhitzten Stelle in dem weitern Theil der Röhre zu einem metallisch glänzenden grauschwarzen Sublimat sich verdichtet. Man schlägt nach dem Erkalten den ausgezogenen Theil der Röhre ab und hält dann den Theil der Röhre, wo das Sublimat sich befindet, eine kurze Weile schräg oberhalb der Flamme, die untere Oeffnung mit dem Finger verschliessend — das Arsen ist nun auch leicht durch den Geruch wahrzunehmen.

Fig. 136.




Verhalten der arsenigen Säure gegen Wasser.

§ 398. Vom Wasser wird die pulverige arsenige Säure schwierig benetzt, daher auch nur langsam gelöst, ganz besonders wenn etwa fettige Substanzen gleichzeitig vorhanden sind. In der Siedehitze geht die Auflösung schneller vor sich; bei anhaltendem Sieden kann das Wasser all-

mälig wohl $^1/_{12}$ — $^1/_{10}$ arsenige Säure aufnehmen. Wird die Flüssigkeit noch heiss von dem Ungelösten abgegossen, so scheiden sich beim Erkalten gegen $^2/_3$ und darüber von dem Aufgelösten aus in Gestalt von kleinen durchscheinenden oktaëdrischen oder tetraëdrischen Krystallen, so dass also die erkaltete Lösung etwa $^1/_{36}$ — $^1/_{30}$ und nach längerer Zeit noch weniger davon zurückhält. Wird arsenige Säure in der Siedehitze in Kalilauge bis zur Sättigung gelöst, so krystallisirt während des Erkaltens ebenfalls ein Theil davon heraus, aber in geraden rhombischen Prismen (2gliedrig). Die arsenige Säure ist also, wie die antimonige Säure, dimorph (vgl. S. 712).

**Verhalten der wässerigen Lösung der arsenigen Säure gegen Reagentien:**

Die wässerige Lösung der arsenigen Säure ist farb- und geruchlos, schmeckt etwas herb und schwach metallisch, hintennach süsslich, wird von Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt, bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von etwas Salzsäure gelb gefällt. Der Niederschlag ist arseniges Sulfid, $AsS^3$ oder $As^2S^3$ (wenn S = 32), und entsteht ausserdem noch, wenn die Lösung der arsenigen Säure mit Salzsäure versetzt, dann bis nahe zum Sieden erhitzt und hierauf tropfenweise aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugesetzt, und mit der Erhitzung fortgefahren wird (Unterschied vom Zinn, welches unter gleichen Verhältnissen keinen Niederschlag von Schwefelzinn giebt); doch enthält der in letzterer Art gewonnene Schwefelarsenniederschlag mehr oder weniger freien Schwefel eingemengt.

**a. Schwefelwasserstoff.**

Der durch Schwefelwasserstoff in einer sauren Lösung von arseniger Säure erzeugte gelbe Niederschlag ist in Schwefelammoniumflüssigkeit löslich, ebenso aber auch in säurefreien und kohlensauren Alkalien (Unterschied von dem sehr ähnlichen Cadmiumniederschlage), wird dagegen auch von erwärmter Chlorwasserstoffsäure nur schwierig zersetzt (Unterschied von dem einigermaassen ähnlichen Zinnsulfidniederschlage) vgl. § 370. Die alkalische Lösung enthält bei Anwendung von Schwefelammonium (oder andern Schwefelalkalimetallen) ein sulfarsenigsaures Schwefelsalz, bei Anwendung von alkalischen Oxyden ausserdem ein Sauerstoffsalz, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für O und S):



$$4AsS^3 + 5KO \text{ in Wasser} = 2KO,AsO^3 + 3(KS,AsS^3) \text{ in Wasser.}$$

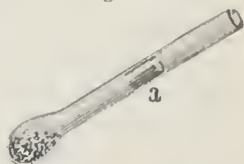
Aus der alkalischen Lösung wird bei Uebersättigung mit einer Säure, z. B. Salzsäure, alles Arsen wieder als Schwefelarsen gefällt, nämlich:



$$(2KO,AsO^3 + 3[KS,AsS^3]) + 5HCl = 5KCl + 5HO + 4AsS^3.$$

Wird die ammoniakalische Lösung des arsenigen Sulfids durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vollständig zersetzt, so fällt Schwefelsilber nieder, während arsenigsaures Silberoxyd in die ammoniakalische Lösung übergeht, nämlich: $AsS^3$ in Salmiakgeist + $5AgONO^5 = 3AgS + 5(AmONO^5) + 2AgO,AsO^3$ in Salmiakgeist. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun bei vorsichtigem Zusatze von Salpetersäure einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. — Ist das Schwefelarsen mit überschüssigem Schwefel gemengt, wie es z. B. mit dem durch unterschwefeligsaures Natron in der oben angegebenen Weise erhaltenen der Fall ist, so ist der in letzter Instanz entstehende Silberniederschlag nicht gelb (arsenigsaures Silberoxyd), sondern braunroth (arsensaures Silberoxyd). — Wird der Schwefelarsenniederschlag mit einem Uebermaasse von Cyankalium und gepulvertem Magnesit (um Schmelzung zu verhindern) gemengt, das Gemenge scharf ausgetrocknet und dann in einem Kölbchen (Fig. 137) erhitzt, so entsteht Rhodankalium und metallisches Arsen sublimirt auf, doch bleibt ein Theil des Schwefelarsens als Sulfosalz in dem Rückstande, daher auch bei eingemengtem Schwefel das metallische Sublimat wohl ausbleiben kann.

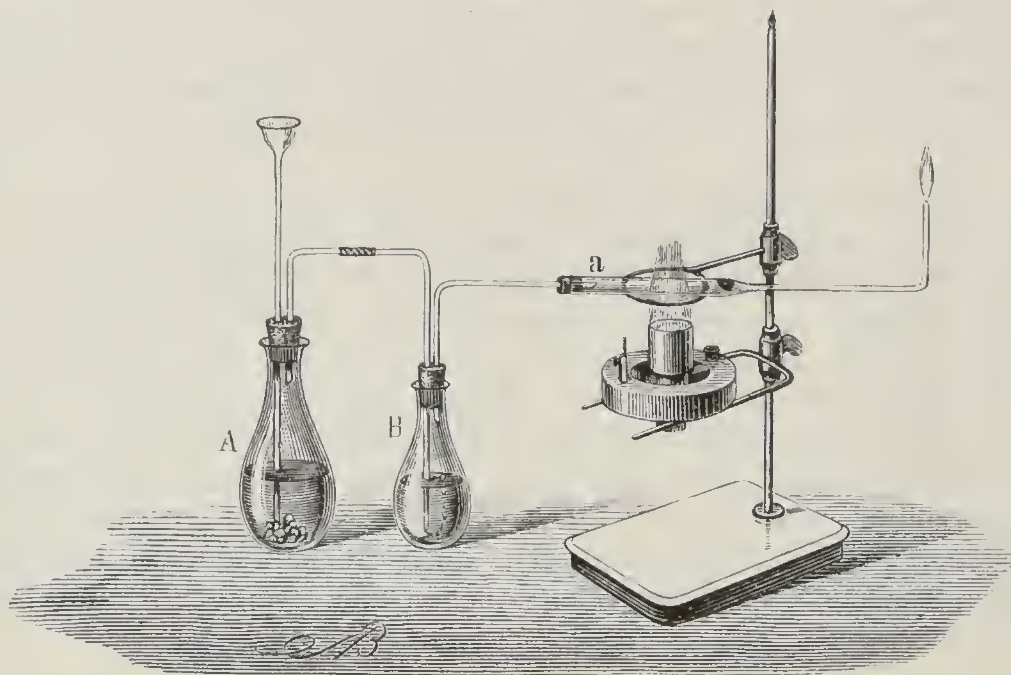
Fig. 137.



Reduction des Schwefelarsens zu Metall.

Die partielle Ueberführung des Schwefelarsens in reguliniscches Arsen findet auch statt, wenn dasselbe mit wasserleerem kohlensauren Natron gemengt in einem Strome trockenen Wasserstoffgases erhitzt wird. Zur Ausführung dieser Operation dient der durch nachstehende Fig. 138 dargestellte Apparat. In *A* wird mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, dieses strömt durch die in *B* enthaltene concentr. Schwefelsäure und wird dadurch ausgetrocknet. In *a* ist die wohl ausgetrocknete Mischung aus Schwefelarsen und kohlensaurem Natron enthalten. Nachdem die Gasentwickelung eine Weile angehalten, somit alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wird die Lampe entzündet, die Flamme aber anfangs tief und sehr klein gehalten, und nur allmälig bis nahe zum Schmelzen des Röhreninhalts gesteigert (Berzelius).

Fig. 138.




Ueberführung des Schwefelarsens in arsensaure Ammon-Magnesia.

Wird der Schwefelarsenniederschlag mit einem Uebermaass eines Gemenges aus reinem kohlensauren und salpetersauren Natron gemischt und die Mischung in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen, so entsteht schwefelsaures und arsensaures Natron, welche mit Wasser aufgenommen eine Flüssigkeit liefern, woraus beim Zusatze einer ammoniakalischen Bittersalzlösung arsensaure Ammon-Magnesia niederfällt. Dieselbe Verbindung kann aber aus dem Schwefelarsen auch auf nassem Wege erzeugt werden, wenn letzteres mit Salzsäure unter allmäligem Zusatz aufgelösten chlorsauren Kalis erwärmt, die Lösung dann zunächst mit Salmiakgeist und hierauf mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung versetzt wird. Aus diesem Niederschlage kann ebenfalls leicht metallisches Arsen abgeschieden werden, wenn derselbe mit etwas Cyankalium und Magnesit gemengt, dann scharf ausgetrocknet und das Gemenge endlich in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden von Schwefelarsen selbst angegeben, behandelt wird. Doch ist hier die Reduction vollständig, und es geht das Cyankalium in cyansaures Kali über.

Abscheidung von metallischem Arsen daraus.

Dieses letztere Experiment (Abscheidung des Arsengehalts des arsensauren Magnesianiederschlages in regulinischer Form) kann in sehr netter und präciser Weise unter Benutzung des nachstehenden Apparates (Fig. 139) ausgeführt werden. *A* ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäuregas. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch eine Oeffnung des doppelttubulirten Kautschuckstöpsels geht eine Trichterröhre (*a*) bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre (*b*) das Gas in die kleinere Flasche (*B*), in welcher es durch die darin enthaltene conc. Schwefelsäure gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre (*c*) führt das Kohlensäuregas in die Reductionsröhre (*C*), welche in Fig. 140 in der Hälfte ihrer Länge abgebildet ist.

Wenn der Apparat vorgerichtet ist, reibt man in einem erwärmten Reibschälchen den zur Redustion bestimmten trockenen Magnesianiederschlag mit etwa 10 Th. eines trockenen Gemenges aus 2 Th. trockenem kohlensauren Natron und 1 Th. Cyankalium, erwärmt das Schälchen unter fortdauerndem Reiben noch eine Zeitlang im Sandbade, schüttet das auf diese Art wohl ausgetrocknete Gemisch auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *c* und dreht dann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *d e* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass diese sonst an irgend einer anderen Stelle beschmutzt wird. Der Pappstreifen wird

Fig. 139.

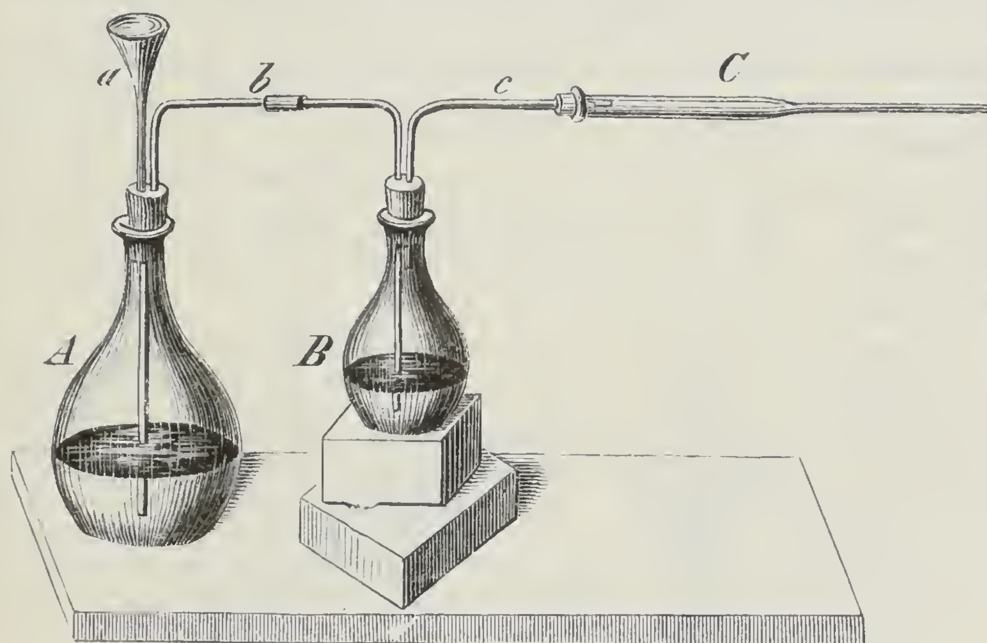



Fig. 140.




mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dass das Gemenge unberührt liegen bleibt. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr auf den an die Röhre *c* angepassten Kautschuckstöpsel, stellt eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge mit entzündetem, aber möglichst tief herabgeschraubtem Dochte unter, so dass die Röhre dadurch anfangs nur sehr mässig erwärmt werde, entwickelt dann durch Eingiessen von nicht rauchender Salzsäure durch die Trichterröhre einen mässigen Strom von trockenem Kohlensäuregas und trocknet auf diese Weise das Gemenge in der Röhre *C* zunächst auf das Sorgfältigste aus.

Sobald jeder Beschlag von Feuchtigkeit aus der Röhre verschwunden und der Gasstrom sich so verlangsamt hat, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, steigert man die Flamme allmälig bis zum Schmelzen des Gemenges. Die Arsensäure wird durch das Cyankalium zu Metall reducirt, welches in Gestalt eines grauschwarzen metallisch-glänzenden Sublimats zunächst bei *c*, und dann bei allmäligem Weiterrücken der Lampe bei *h* sich ablagert. — Durch die Kohlensäuregasatmosphäre wird aller oxydirende Einfluss der atmosphärischen Luft beseitigt.

Wird der Schwefelarsenniederschlag in verdünnter Kalilauge gelöst, darauf wässerige schwefelige Säure in Uebermaass zugefügt und das Gemisch erwärmt, so wird der von Neuem entstandene Niederschlag wieder aufgenommen. Steigert man nun die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von Neuem durch abgeschiedenen Schwefel, der jedoch bei weiterem Kochen zum grössten

Unterscheidung des Schwefelarsens vom Schwefelantimon und Schwefelzinn nach Bunsen.

Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nun, nachdem alle schwefelige Säure ausgetrieben, arsenigsaures und dithionigsaures Kali, nämlich, abgesehen von den gleichzeitig auftretenden secundären Reactionen,



$$2AsS^3 + 8(KO\,2SO^2) = 2(KO, AsO^3) + 6KO\,S^2O^2 + 3S + 7SO^2.$$

(Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen dieses Verhalten nicht und bleiben unter gleichen Verhältnissen ungelöst.) — Das arsenige Sulfid, $AsS^3 = 123$ oder $As^2S^3 = 246$, kann bei quantitativen Analysen nur dann unmittelbar als Grundlage für die Berechnung des Arsengehaltes dienen, wenn man die Ueberzeugung hat, dass demselben kein überschüssiger Schwefel beigemengt ist. Gegenfalls muss es in der vorerwähnten Weise in arsensaure Ammon-Magnesia übergeführt und diese dann zur Berechnung benutzt werden (vgl. S. 754).

b. Höllensteinlösung.

Die wässerige Lösung der arsenigen Säure wird ferner gelb gefällt durch eine ammoniakalische Höllensteinlösung; der Niederschlag, arsenigsaures Silberoxyd $= 3AgO, AsO^3$ oder $AsO^3, Ag^3 = 447$, ist in einem Uebermaass von Ammoniak und ebenso auch in Salpetersäure löslich, entsteht daher nicht, wenn die Höllensteinlösung ein grosses Uebermaass an Ammoniak enthält, oder auch neutral ist, wohl aber in letzterem Falle, wenn nachträglich behutsam von einer alkalischen Lösung zugefügt wird.

Wird die ammoniakalische Lösung des Silberniederschlages längere Zeit erwärmt, so werden die Wandungen des Reagircylinders mit einer spiegelnden Ablagerung von Silber überkleidet und die Flüssigkeit enthält nun Arsensäure, daher bei nochmaligem Zusatze von Silberlösung nun eine braunrothe Trübung (arsensaures Silberoxyd) eintritt (Unterschied von dem gelben Niederschlage von phosphorsaurem Silberoxyd, welcher ein solches Verhalten nicht zeigt). — Wird der arsenigsaure Silberniederschlag mit einer Lösung von Aetzkali oder Aetznatron erwärmt, so geht dessen Farbe in Schwarz über. Die Flüssigkeit enthält nun ebenfalls Arsensäure, und der schwarze Niederschlag besteht aus metallischem Silber und Silberoxydul, nämlich:



$$3AgO, AsO^3 + 3NaO \text{ in Wasser} = Ag + Ag^2O + 3NaO, AsO^5 \text{ in Wasser}.$$

c. Ammoniakalische Kupfervitriollösung.

Eine verdünnte Lösung von ammoniakalischem schwefelsaurem Kupferoxyd veranlasst in der wässerigen Lösung von arseniger Säure einen gelblich-grünen Niederschlag (Scheele'sches Grün oder Schwedischgrün $= 2CuO.AsO^3HO$ oder $AsO^3, H, Cu = 187,5$), welcher durch Ammoniak und ebenso auch durch verdünnte Kalilösung mit blauer Farbe gelöst wird.

Wird die ammoniakalische Lösung des arsenigsauren Kupferniederschlages erwärmt, so entweicht das freie Ammoniak und der Niederschlag kommt wieder zum Vorscheine. Wird dagegen die mittelst fixen Alkalis gewonnene blaue Lösung erwärmt, so entsteht darin ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, und die Flüssigkeit enthält neben arseniger Säure auch Arsensäure, letztere aber allein, wenn das Kupfersalz in Ueberschuss angewandt worden war, in welchem Falle jedoch der erstere Niederschlag nicht rein roth, sondern wegen eingemengten Kupferoxyds mehr oder weniger dunkelfarbig erscheint. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nachdem sie durch Salpetersäure fast neutralisirt worden, beim allmäligen Hinzufügen von Höllensteinlösung im ersten Falle zuerst einen gelben, dann rothen Niederschlag, im zweiten Falle aber nur einen rothen Niederschlag. Ganz ähnlich verhalten sich anderweitige grüne arsenikalische Kupferfarben (Schweinfurtergrün, Wienergrün, Mitisgrün u. s. w.), vergl. S. 676.

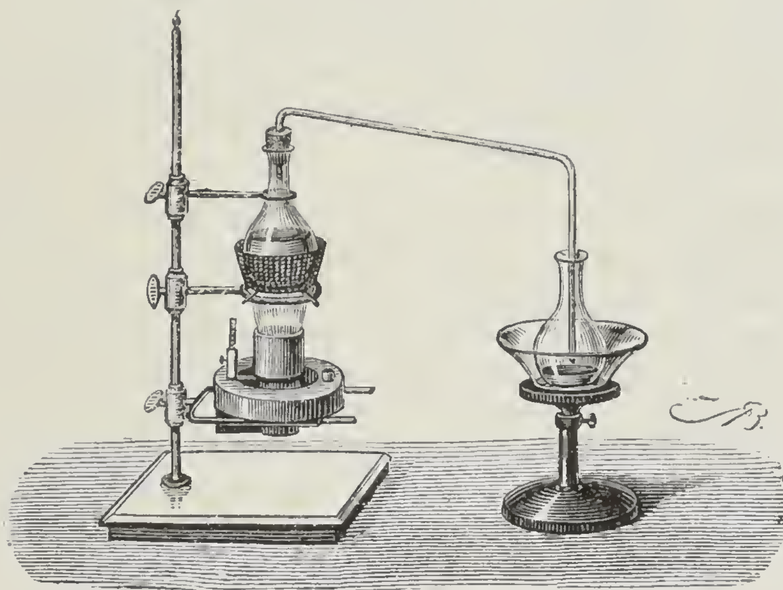
d. Salzsäure und metallisches Kupfer.

Vermischt man in einem Reagircylinder eine, wenn auch sehr verdünnte, wässerige Lösung von arseniger Säure mit einem gleichen Volum officineller reiner Salzsäure, senkt einen Streifen blanken Kupferblechs in die Mischung, so dass letztere darüber herausragt, und lässt dann den Cylinder eine Zeitlang in siedendem Wasser tauchen, so nimmt das Kupfer eine braunschwarze Farbe an (antimonige Säure und ebenso schwefelige

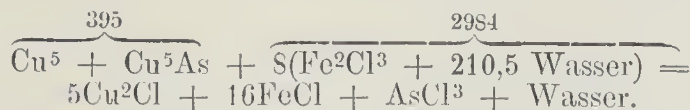
Säure bringen unter gleichen Verhältnissen eine ähnliche Reaction hervor) durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer (Reinsch'e Probe). Bei antimoniger Säure ist der Ueberzug Antimonkupfer, bei schwefeliger Säure Schwefelkupfer.

Wird der angelaufene Kupferstreifen herausgenommen, mit Wasser abgespült, gewogen, in einem Destillirkölbchen mit der 8fachen Gewichtsmenge officineller Eisenchloridflüssigkeit (von 15 % Eisengehalt) und ¼ soviel Salzsäure übergossen, der Kolben dann mit einem durchbohrten Kautschuckpfropfen und dreischenkeligem Gasableitungsrohre, dessen äusserer verticaler Schenkel innerhalb einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage ausmündet, versehen und die Destillation über der Weingeistlampe mit unterlegtem Drahtnetze in mässiger Wärme oder aus dem Chlorcalciumbade ausgeführt (Fig. 141), bis fast alles Flüssige überdestillirt ist, so

Fig. 141.



ist das Arsen als Chlorarsen in dem Destillate enthalten und kann durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch übersaure Zinnchlorürlösung nachgewiesen werden (Antimonkupfer, in gleicher Weise behandelt, giebt kein antimonhaltiges Destillat), während das Kupfer als Kupferchlorür mit dem theilweise zu Eisenchlorür reducirten Eisenchlorid in dem Kolben zurückgeblieben ist (Odling). — Angenommen, dass das innere, arsenfrei gebliebene Kupfer mindestens ebensoviel betrage, als das in der äussern Arsenkupferverbindung enthaltene, so kann der bei der so eben beschriebenen Reaction stattfindende Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



$$\overbrace{Cu^5 + Cu^5As}^{395} + \overbrace{8(Fe^2Cl^3 + 210{,}5\ \text{Wasser})}^{2984} =$$
$$5Cu^2Cl + 16FeCl + AsCl^3 + \text{Wasser}.$$

Der Zusatz von Salzsäure hat zum Zwecke, die Ablagerung von Kupferchlorür zu verhindern.

Anstatt des Kupferblechs kann auch, unter Verwendung einer viel geringern Menge von Eisenchloridlösung, mit grossem Vortheil ein überkupferter Streifen Platinblechs benutzt werden vgl. S. 141.

c. Uebersaure Zinnchlorürlösung.

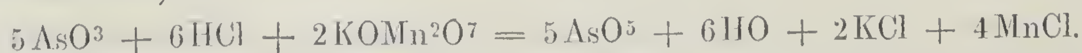
Giebt man in einen Reagircylinder zu einem Minimum von einer Lösung von arseniger Säure (oder auch von Arsensäure) in Wasser, Salzsäure oder Alkali ein verhältnissmässig grosses Uebermaass von einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in reiner starker Salzsäure, schüttelt, senkt den Cylinder in siedendes Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren, so färbt sich das Gemisch bald braun bis braunschwarz und allmälig sammelt sich ein ähnlicher Niederschlag (metallisches Arsen) am Boden (Bettendorf'sche Probe).

Wodurch die Giftigkeit der arsenigen Säure beseitigt wird.

Wird eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit ungetrocknetem (gallertartigem) Eisenoxydhydrat in Uebermaass digerirt, so wird der Flüssigkeit alle arsenige Säure entzogen und als unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd abgeschieden, welches auch in den Flüssigkeiten des Organismus unlöslich ist. Hierauf beruht die Anwendung des feuchten amorphen Eisenoxydhydrats als Gegengift bei Vergiftungen durch arsenige Säure (vgl. S. 627). — Hydratisches Schwefeleisen verwandelt die gelöste arsenige Säure nicht minder schnell in Schwefelarsen und macht dieselbe hierdurch ebenfalls unschädlich. Auch mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia, besonders nach längerer Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefässe (vgl. S. 581), wirkt in gleicher Weise, durch Bildung von unlöslicher arsenigsaurer Magnesia. — Eine, freies Ammoniak enthaltende, Auflösung irgend eines Magnesiasalzes bringt in einer wässerigen Lösung von arseniger Säure eine Fällung von arsenigsaurer Magnesia hervor, welche durch Zusatz von Ammoniumsalzen (z. B. Salmiak) gelöst wird (Unterschied von Arsensäure), daher auch nicht erscheint, wenn die ammoniakalische Bittersalzlösung bereits viel Ammoniumsalz enthält.

Verhalten der arsenigen Säure gegen Salzsäure,

§ 399. Manche Säuren lösen arsenige Säure in sehr reichlicher Menge auf, so besonders Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure. Auch Weinstein löst arsenige Säure leicht auf und giebt damit ein krystallisirbares Salz, Arsenikweinstein, welches in der Zusammensetzung mit dem Antimonweinstein oder sogenannten Brechweinstein übereinstimmt, aber weit löslicher ist. — Aus der heiss bereiteten Lösung von arseniger Säure in Salzsäure krystallisirt während des Erkaltens ein grosser Theil der arsenigen Säure in oktaëdrischen Krystallen aus, was als Beweis dienen kann, dass die arsenige Säure durch die wässerige Chlorwasserstoffsäure nicht in arseniges Chlorid übergeführt worden ist. Wird aber die Lösung in einem Destillirapparate bei Siedehitze verdunstet (S. 727 Fig. 129), so destillirt doch ein grosser Theil des Arsens als Chlorarsen über. Besonders ist dies der Fall, wenn die Chlorwasserstoffsäure concentrirt ist, oder wenn die arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit Schwefelsäure und einem Uebermaasse von Kochsalz der Destillation unterworfen wird, so dass man hierauf ein Verfahren gegründet hat, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Arsen zu isoliren und nachzuweisen (F. C. Schneider. Vgl. Handb. der gerichtl.-chem. Analyse etc. 1873. S. 89). — Schwefelwasserstoff und metallisches Zink verhalten sich gegen eine Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure wie oben S. 738 u. 743 angegeben. — Wird zu einer säurehaltigen Lösung von arseniger Säure von einer Lösung von übermangansaurem Kali allmälig zugefügt, so wird die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt und die Farbe der Lösung des übermangansauren Kalis verschwindet, indem letzteres in Chlorkalium und Manganchlorür übergeht, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für O und Mn):



$$5\,AsO^3 + 6\,HCl + 2\,KOMn^2O^7 = 5\,AsO^5 + 6\,HO + 2\,KCl + 4\,MnCl.$$

Es beruht hierauf eine maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure mit Hilfe einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Es sind nämlich $5\,AsO^3 = 495{,}0$, und $2\,KO\,Mn^2O^7 = 316{,}8$; und $\frac{495{,}0}{316{,}8} = 1{,}562$,

folglich $xKOMn^2O^7 \times 1{,}562 = xAsO^3$. — Mässig concentrirte Salpetersäure löst auch in der Wärme wenig arsenige Säure auf, concentrirtere dagegen oxydirt dieselbe zu Arsensäure und löst sie als solche auf. Eine wässerige Lösung von arseniger Säure, zu welcher man Salpetersäure zugesetzt, liefert bei der Destillation kein arsenhaltiges Destillat, und auch dann nicht, wenn ausserdem noch Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden. Es entweicht in solchem Falle nur salpeterige Säure und Chlorwasserstoffsäure, während der Rückstand in der Retorte Arsensäure enthält. Dasselbe ist der Fall, wenn zur Auflösung der arsenigen Säure in Salzsäure während des Erhitzens allmälig chlorsaures Kali zugesetzt wird. Es entsteht auch hier Arsensäure, wie denn überhaupt die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure unter Vermittelung von Chlor bei Gegenwart von Wasser sehr leicht vor sich geht (nämlich: $AsO^3 + 2Cl + 2HO = 2HCl + AsO^5$), daher sich auch hierauf ein chlorimetrisches Verfahren gründet (vgl. S. 132). Wie Chlor, so verhält sich auch Brom, nicht aber Iod; letzteres führt die arsenige Säure nur dann in Arsensäure über, wenn erstere sich in alkalischer Lösung befindet (nämlich: $AsO^3 + 5NaO + 2I = 3NaO, AsO^5 + 2NaI$). Es ist aber nicht nothwendig, dass die Alkalität durch säurefreies Alkali bewirkt sei, es kann auch zweifach kohlensaures und essigsaures Alkali sein, und es beruht hierauf die maassanalytische Bestimmung der arsenigen Säure mittelst einer titrirten Iodlösung, denn $2I (= 254) = AsO^3 = 99$, in diesem Falle aber jedenfalls unter Anwendung von kohlensaurem oder essigsaurem Alkali, welche auf freies Iod ohne Wirkung sind. Dies stimmt somit ganz mit dem Verhalten des Iods gegen eine alkalische Lösung von antimoniger Säure überein, so z. B. gegen eine alkalische Brechweinsteinlösung (vgl. S. 719).

*gegen Salpetersäure,*

*Chlor, Brom und Iod;*

Auflösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen arsenige Säure in reichlicher Menge auf, besonders in der Wärme, ohne dass dadurch die alkalische Reaction aufgehoben werde. Wird die Lösung eingetrocknet und der Rückstand in einem Kölbchen bis zum Glühen erhitzt, so wird unter Bildung von arsensaurem Salze ein Theil Arsen reducirt und entweicht unter Knoblauchgeruch, oder liefert ein metallisches Sublimat, wenn der Versuch eben in einem Kölbchen (vgl. S. 737 Fig. 131) vorgenommen wird. Die Lösung der arsenigen Säure in Salmiakgeist lässt beim Verdampfen die arsenige Säure rein und krystallisirt zurück.

*gegen Alkalien.*

In den alkalischen Lösungen der arsenigen Säure ruft Schwefelwasserstoff keine sichtbare Reaction hervor; diese tritt aber sogleich ein, wenn eine Säure zugesetzt wird. — Höllensteinlösung veranlasst sogleich einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, Kupfervitriollösung einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (vgl. S. 746). — Lösungen von Salzen mit Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia als Basis fällen in Wasser unlösliche arsenigsaure Verbindungen aus, welche aber mehrentheils durch eine Lösung von Salmiak, überhaupt von Ammoniumsalzen gelöst werden. Mit Cyankalium gemengt und in einem Kölbchen (S. 743 Fig. 137) erhitzt, liefern sie ein Sublimat von metallischem Arsen, während im Rückstande cyansaures Kali verbleibt.

*Verhalten alkalischer Lösungen von arseniger Säure gegen Reagentien.*

Die in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze sind in Salpetersäure und Salzsäure löslich. Die salzsaure Lösung verhält sich bei der Destillation, ebenso in Berührung mit metallischem Zink, metallischem Kupfer und gegen Schwefelwasserstoff wie die salzsaure Lösung der reinen arsenigen Säure. Nur wenn die Basis des arsenigsauren Salzes zu denen gehört, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, lässt sich die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff unmittelbar nicht erkennen. Man muss in sol-

*Erkennung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze.*

chem Falle die saure Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases mit einem Ueberschuss von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit versetzen, oder den in der sauren Lösung erzeugten Niederschlag, von welcher Farbe er auch sei, in einem Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aussüssen, dann in das Kölbchen zurückbringen, mit verdünnter Kalilauge versetzen und nun Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen lassen. Hierbei geht nun das Arsen als sulfarsenigsaures Schwefelkalium in die Lösung über und kann nach dem Abfiltriren aus dem Filtrate durch Salzsäure als Schwefelarsen ausgefällt werden.

Arsenikalische grüne Malerfarben.

Diesen Weg kann man z. B. auch einschlagen, wenn man grüne Malerfarben, welche man aus deren mit blauer Farbe erfolgenden gänzlichen oder theilweisen Auflöslichkeit in Salmiakgeist als Kupferfarben erkannt hat, ausserdem noch auf arsenige Säure prüfen will. Man zerreibt etwas davon mit Wasser fein, giesst in ein Kölbchen, macht mit Kalilauge stark alkalisch und leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Man filtrirt, macht das Filtrat mit Salzsäure sauer, sammelt den entstandenen gelben Niederschlag, welcher kaum etwas anderes als Schwefelarsen sein wird, süsst aus und stellt daraus metallisches Arsen dar (vgl. S. 743). — Grün gefärbte oder bemalte Gegenstände, z. B. Tapeten, welche mit Salmiakgeist übergossen diesen blau färben, daher kupferhaltig sind, digerirt man in gelinder Wärme mit stark verdünnter Kalilauge, filtrirt ab und verfährt wie im Vorhergehenden. Oder man digerirt dieselben mit verdünnter Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoffgas aus, sammelt den Niederschlag, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus u. s. w. wie oben angegeben. Oder endlich man giebt etwas von der Malerfarbe oder dem zerkleinerten fraglichen Gegenstand in einen kleinen Destillirkolben (Fig. 141), übergiesst mit 50—60 Grm. einer Mischung aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und dreifach-gewässerter reiner Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,65), destillirt nahehin die Hälfte der Flüssigkeit ab und prüft das Destillat zur Hälfte mit Schwefelwasserstoffwasser (vgl. S. 743), zur andern Hälfte mit übersaurer Zinnchlorürlösung (vgl. S. 747).

Sehr viele grüne Kupferfarben enthalten als wesentlichen färbenden Bestandtheil arsenigsaures Kupferoxyd. Die feurigste von diesen Farben, das sogenannte Schweinfurtergrün, ist in ihrem reinsten Zustande eine Doppelverbindung aus essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd (vgl. S. 676); die geringeren Sorten desselben (Neugrün, Wienergrün, Kirchberger-grün u. s. w.) enthalten wohl auch unverbundene arsenige Säure, Schwerspath u. dgl. beigemengt (vgl. a. a. O. S. 94 u. ff.).

Die Verbindungen der arsenigen Säure mit basischen Schwermetalloxyden geben schon beim Erhitzen im Kölbchen (S. 743 Fig. 137) für sich allein mehrentheils, ohne Ausnahme aber mit einem Zusatze von Cyankalium und Magnesit ein Sublimat von metallischem Arsen. Sind aber den arsenigsauren Salzen (*Sales arseniosi, Arseniites*) nicht unbeträchtliche Mengen von Blei-, Kupfer-, Silber-, Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen beigemengt, so wird kein Arsen sublimirt, weil dieses in solchem Falle mit dem ebenfalls reducirten anderweitigen Metalle zu einer durch die Hitze nicht zersetzbaren Legirung sich verbindet. Mangan, Zink, Wismuth, Antimon hindern jedoch die Erscheinung des Arsenspiegels nicht (H. Rose).

*Solutio Fowleri.*

§ 400. Von arsenigsauren Salzen ist das arsenigsaure Kali in flüssiger Form (*Liquor Kali arseniosi Ph. Germ.* 1872, *Solutio arsenicalis Fowleri*) officinell. Es wird bereitet, indem man gleiche Gewichtstheile fein zerriebene arsenige Säure (nicht käufliches Arsenikmehl) und reines kohlensaures Kali in einem ausschliesslich dazu bestimmten Kolben mit dem 60fachen Gew. destillirten Wassers übergiesst, bis zur vollständigen Auflösung der arsenigen Säure heiss digerirt, dann in ein tarirtes Gefäss abfiltrirt und das Filter mit soviel Wasser nachspült, dass das Gewicht des Ganzen 90 Th. betrage. Dieses Verhältniss ist im Allgemeinen von den deutschen Pharmakopöen recipirt, andere weichen mehr oder weniger davon ab, so die schwedische (1 : 96), die russische, britische und französische (1 : 100), die amerikanische (1 : 120), die ältere Pariser (1 : 200). — Die *Aqua arsenicalis Harlessii* enthält anstatt arsenigsauren Kalis arsenigsaures Natron; deren Gehalt an arseniger Säure beträgt aber nur 1/128, nämlich eine halbe Drachme auf 8 Unzen Flüssigkeit. In Betreff der qualitativen und quantitativen Prüfung dieser Mittel vergl.: Die Prüfung chemischer Arzneimittel, 1873, S. 206 u. ff. ebenso Handb. der angew. pharmac.-chem. Analyse etc. 1871, S. 195 u. ff.

## b. Arsensäure.


$AsO^5 = 115$ oder $As^2O^5 = 230$.

(*Acidum arsenicum.*)

§ 401. Die Arsensäure kommt in Verbindung mit Basen im Mineralreiche vor, wird auch in solcher Form erzeugt durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und salpetersaurem Kali zu gleichen Gewichtstheilen; im freien Zustande wurde sie zuerst von Scheele durch Behandlung von arseniger Säure mit Salpetersäure dargestellt, welches Verfahren auch gegenwärtig befolgt wird. Bereitung von Arsensäure.

Man erwärmt in einem Glaskolben unter einem gut ziehenden Schornsteine oder unter freiem Himmel im Sandbade oder im Drahtkorbe über der Weingeistlampe 4 Th. offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gew. = 1,18) bis nahe zum Sieden und trägt allmälig in kleinen Portionen 1 Th. fein gepulverte arsenige Säure ein. Unter Entwickelung von salpeteriger Säure wird die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt und aufgelöst, nämlich:


$$AsO^3 + NO^5 \text{ in Wasser} = NO^3 + AsO^5 \text{ in Wasser.}$$

Das Uebermaass an Salpetersäure ist nothwendig, um den durch Verdunstung entstehenden Verlust auszugleichen. Nimmt man anstatt 4 Th. Salpetersäure nur 3 Th., dafür aber ausserdem 1 Th. offic. Chlorwasserstoffsäure, welche man gleich von vornherein der Salpetersäure zumischt, so geht die Oxydation noch viel rascher vor sich. Die Lösung wird hierauf in eine Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur oder, nachdem durch längeres Erhitzen im Kolben alles Chlor ausgetrieben ist, in eine Platinschaale ausgegossen, verdampft und der Rückstand zur vollständigen Austreibung aller Salpetersäure bis nahe zum Glühen erhitzt. Der Rückstand ist wasserleere Arsensäure.

Die wasserleere Arsensäure stellt, wenn nicht bis zum Schmelzen erhitzt, eine weisse poröse Masse dar, schmilzt aber bei beginnender Glühhitze und erstarrt dann zu einer durchscheinenden glasigen Masse. In etwas höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure. Mit Wasser übergossen wird die wasserleere Arsensäure nur langsam gelöst, in dem Maasse als sie durch chemische Aufnahme von Wasser in $3HO, AsO^5$ oder $AsO^4H^3$ übergeht. Wird die gewonnene Lösung bei der Temperatur des kochenden Wassers verdunstet und dabei erhalten, bis keine weitere Gewichtsverminderung sich zeigt, so hat der Rückstand die oben angegebene Zusammensetzung, geht aber innerhalb einer Temperatur von 140—180° C. in $2HO, AsO^5$ ($As^2O^7H^4$ Pyroarsensäure) und bei 200° C. in $HO, AsO^5$ ($AsO^3H$ Metaarsensäure) über, welche eine glänzende perlmutterartige weisse Masse darstellt, die mit lauwarmem Wasser übergossen ziemlich leicht und unter Erwärmung sich löst, dabei in dreifach gewässerte Säure übergehend. In der bis zur Syrupsdicke concentrirten Lösung dieser letzteren bilden sich zuweilen krystallwasserhaltige, klare, durchsichtige Krystalle, welche $3HO, AsO^5 + HO$ sind und mit Wasser in Berührung sich fast augenblicklich unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen. Die 1-, 2- und 3fach gewässerten Arsensäuren bieten übrigens unter sich keine anderweitigen Verschiedenheiten dar, welche mit den unter sich abweichenden Verhältnissen der Meta-, Pyro- und gewöhnlichen Phosphorsäure verglichen werden könnten, obwohl, wie aus dem Eigenschaften.

Vorhergehenden hervorgeht, in der modernen Nomenclatur für dieselben ähnliche Bezeichnungen gebraucht werden.

Eigenschaften der Arsensäure.

Die Arsensäure wirkt sehr giftig, aber bei gleicher Concentration der Lösung in geringerem Grade als die arsenige Säure. Ungetrocknetes Eisenoxydhydrat und ebenso Magnesiahydrat können in ähnlicher Weise wie bei der arsenigen Säure als Gegenmittel benutzt werden. Die concentrirte Lösung wirkt gleichzeitig ätzend.

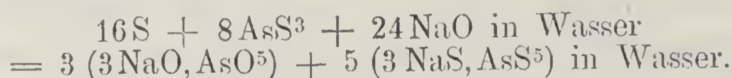
Wenn in Färberwerkstätten die Hände häufig mit einer Arsensäurelösung in Berührung kommen, welche hinreichend verdünnt ist, um nicht ätzend zu wirken, so spürt man wohl lange Zeit nichts, aber nach und nach stellt sich ein peinliches Gefühl ein, welches zuletzt sehr schmerzhaft wird; endlich erfolgt ein beträchtliches Aufschwellen, das sich von den Fingern, die bedeutend aufschwellen, stufenweise auf die ganze Hand und selbst zum Vorderarm fortpflanzt; gleichzeitig stellen sich fieberhafte Bewegungen ein. Gebraucht man die Vorsicht, die Hände häufig in Kalkwasser zu waschen, so verschwinden diese Symptome rasch (E. Kopp).

Arsensäure wird in grosser Menge in der Türkischrothfärberei als Reservage, hier mehrentheils in der Form von saurem arsensaurem Kali ($KO2HO, AsO^5$ oder $AsO^4KH^2 = 164$), ehemals Macquer's Doppelsalz genannt, weil zunächst durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter bereitet, und in der Anilinfabrikation als oxydirendes Mittel angewandt.

Deren Verhalten gegen Reagentien.

§ 402. Die wässerige Lösung der Arsensäure schmeckt und reagirt stark sauer. Mit einem Uebermaasse von gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt bleibt die Lösung klar und farblos, und diess auch bei nachherigem Zusatze von Salzsäure (bei einem Rückhalt an arseniger Säure entsteht im letzteren Falle sofort eine gelbe Trübung). Wird aber die Mischung bis 60—70° C. erwärmt, so ensteht zunächst eine weisse, dann eine gelbe Trübung und endlich ein gelber Niederschlag, besonders wenn nachträglich noch weiter Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt wird. Es wird nämlich die Arsensäure in der Wärme durch den Schwefelwasserstoff zunächst unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure reducirt, und diese letztere dann durch den noch vorhandenen oder weiter zugesetzten Schwefelwasserstoff in arseniges Sulfid übergeführt.

Der Niederschlag ist somit nicht Arsensulfid ($AsS^5$), sondern ein Gemeng aus Schwefel und arsenigem Sulfid ($2S + AsS^3$), wird von alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst, aber die Lösung enthält sauerstoffarsensaures Alkali und sulfarsensaures Schwefelalkalimetall, nämlich:



$$16S + 8AsS^3 + 24NaO \text{ in Wasser}$$
$$= 3(3NaO, AsO^5) + 5(3NaS, AsS^5) \text{ in Wasser.}$$

Wird daher die ammoniakalische Lösung mit einer Auflösung von Höllenstein in hinreichender Menge versetzt und geschüttelt, so fällt Schwefelsilber nieder, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält arsensaures Silberoxyd in Ammoniak gelöst, giebt also bei nachherigem behutsamen Zusatze von Salpetersäure einen braunrothen Niederschlag. Derselbe schwefelhaltige Niederschlag giebt auch beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron kein metallisches Sublimat, sondern der Glührückstand enthält ein sauerstoffarsensaures und ein sulfarsensaures Salz. Hat man jedoch anstatt kohlensauren Alkalis ein Gemeng desselben mit Kohle, am besten verkohltes weinsaures Natron, angewandt, so entsteht kein Sauerstoffsalz, und man erhält ein metallisches Sublimat. — Mit Cyankalium und Magnesit gemengt und im Kölbchen erhitzt, liefert derselbe gemengte Niederschlag zwar ebenfalls ein Sublimat von metallischem Arsen, doch bleibt im Rückstande eine viel grössere Menge Arsen zurück, als bei gleicher Behandlung des in einer Lösung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlags, und hat man dem Niederschlage vorher noch Schwefel zugemischt, so erhält man gar kein

metallisches Sublimat, und die geschmolzene Masse enthält alles Arsen als sulfarsensaures Schwefelkalium. Letzteres ist z. B. mit dem Niederschlage der Fall, welcher entsteht, wenn zu einer erwärmten salzsäurehaltigen Lösung von Arsensäure allmälig aufgelöstes unterschwefeligsaures Natron zugesetzt wird. Der hierbei auftretende Niederschlag ist ein Gemeng aus Arsensulfid und mehr oder weniger freiem Schwefel, weil jedenfalls mehr von dem letzteren Salze zersetzt wird, als zur Bildung von Arsensulfid erforderlich ist.

Verhalten der Arsensäure gegen Reagentien.

Die wässerige Läsung der Arsensäure wird sowohl durch eine neutrale, als auch durch eine ammoniakalische Höllensteinlösung gefällt, nur fällt in letzterem Falle der Niederschlag reichlicher aus. Der Niederschlag ist braunroth und besteht aus arsensaurem Silberoxyd ($3\,AgO, AsO^5$ oder $AsO^4Ag^3$), welches in freier Arsensäure wenig, in freier Salpetersäure aber reichlich löslich ist. Er ist auch in Ammoniak und Lösungen von Ammoniumsalzen löslich. — Eine Auflösung von ammoniakalischem schwefelsaurem Kupferoxyd veranlasst in einer wässerigen Lösung von Arsensäure einen blassgrünlich-blauen Niederschlag, welcher durch verdünnte Aetzkalilauge mit blauer Farbe gelöst, beim Erwärmen aber nicht roth, sondern schwarz wird. — Wird eine Lösung von Arsensäure mit concentrirter Salzsäure versetzt und das Gemisch der Destillation unterworfen, so geht die Umsetzung der Arsensäure in arseniges Chlorid nur sehr langsam und unvollständig vor sich; gleichzeitig tritt auch freies Chlor auf, welches das in die Vorlage übergegangene arsenige Chlorid wiederum in Arsensäure überführt, in Folge dessen das Arsen nachträglich der Wahrnehmung durch Schwefelwasserstoff leicht entgehen kann. Diese Uebelstände werden beseitigt, wenn der salzsauren Mischung zunächst eine etwas reichliche Menge Eisenchlorürs oder auch schwefelsauren Eisenoxyduls zugesetzt und dann die Destillation ausgeführt wird (H. Hager). Hierdurch wird das freie Chlor im Momente des Auftretens sofort beseitigt, dessen Auftreten überhaupt verhindert, und in dem Destillate kann nun leicht mittelst Schwefelwasserstoffs arsenige Säure nachgewiesen werden. — Wird zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Arsensäure etwas schwefeligsaures Natron oder auch eine wässerige Lösung von schwefeliger Säure zugesetzt und die Mischung in mässiger Wärme digerirt, bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, so ist durch die schwefelige Säure die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (nämlich: $AsO^5 + 2\,SO^2 = AsO^3 + 2\,SO^3$), und die Mischung liefert nun bei der Destillation mit Salzsäure ein arsenhaltiges Destillat. — Wird dagegen mit einer salzsäurehaltigen wässerigen Lösung von Arsensäure metallisches Zink in Wechselwirkung gebracht, so sind die Erscheinungen dieselben wie bei arseniger Säure unter gleichen Verhältnissen, d. h. es wird arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt (vgl. S. 738). — Wird eine wässerige Lösung von Arsensäure mit Ammoniak übersättigt und darauf eine ebenfalls freies Ammoniak enthaltende Lösung irgend eines Magnesiasalzes zugefügt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia ($AmO\,2\,MgO, AsO^5\,12\,HO$ oder $AsO^4, Mg, Am + 6\,H^2O$), welcher, wie die entsprechende Phosphorsäureverbindung, in ammoniakalischem Wasser unlöslich ist, mit verdünnter Höllensteinlösung übergossen sich aber braunroth färbt (die phosphorsaure Verbindung färbt sich gelb). Auch gegen molybdänsaures Ammon und gegen essigsaures Uranoxyd-Ammon verhält sich Arsensäure der Phosphorsäure ähnlich.

Nähere Prüfung der arsensauren Ammon-Magnesia.

Die arsensaure Ammon-Magnesia ist in verdünnter Essigsäure löslich; Höllensteinlösung bewirkt in solcher Lösung eine braunrothe Fällung. Mit Cyankalium und Magnesit gemischt, darauf scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen erhitzt, wird aus der Verbindung alles Arsen in Form eines metallischen Sublimats abgeschieden (vgl. ausserdem S. 743). Diese Verhältnisse unterscheiden den arsensauren Magnesianiederschlag hinlänglich von dem phosphorsauren. — Arsensaure Ammon-Magnesia ist gewöhnlich auch die Verbindung, in welche man das Arsen eines arsenhaltigen Körpers behufs dessen quantitativer Bestimmung überzuführen pflegt. Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wird zunächst in einem tarirten Porcellantiegel im Sandbade mässig erhitzt, bis durch den Geruch kein Entweichen von Ammoniak mehr zu bemerken ist, dann über der Weingeistlampe die Erhitzung bis fast zum Glühen gesteigert und der nunmehrige Rückstand ($2MgO, AsO^5 = 155$ oder $As^2O^7Mg^2 = 310$) als Basis der Berechnung benutzt (H. C. Wittstein). Wird der Niederschlag bei + 100° C. getrocknet, so lange als noch eine Gewichtsverminderung wahrgenommen wird, so ist der Rückstand $AmO\,2MgO, AsO^5 + HO$ oder $AsO^4, Mg, Am + \frac{1}{2}H^2O = 190$, und kann ebenfalls mit gleicher Genauigkeit zur Berechnung benutzt werden. 190 bei 100° C. getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia sind

$$= 115 \text{ Arsensäure} \quad \text{und} \quad \frac{190}{115} = 1{,}652$$

$$= 99 \text{ arsenige Säure} \quad ,, \quad \frac{190}{99} = 1{,}919$$

$$= 75 \text{ Arsen} \quad ,, \quad \frac{190}{75} = 2{,}533$$

folglich giebt jedwede Menge bei + 100° C. getrockneter arsensaurer Ammon-Magnesia, durch 1,652; 1,919 und 2,533 getheilt, als Quotiente die entsprechende Menge Arsensäure, arsenige Säure, Arsen.

Arsensäuresalze.

§ 403. Aus der Vereinigung der Arsensäure mit Sauerstoffbasen gehen die normalen Arsensäuresalze (*Sales arsenici s. Arseniates*) hervor, welche dreibasisch und mit den entsprechenden Phosphorsäuresalzen isomorph sind.

Von diesen Salzen sind bei Abwesenheit freier Säure nur diejenigen in Wasser löslich, welche ein eigentliches Alkali zur Basis haben, daher die Auflösung dieser letzteren auch durch alle Salze gefällt wird, welche ein erdig-alkalisches Oxyd, ein erdiges oder ein Schwermetalloxyd zur Grundlage haben. Man erkennt dieselben im Allgemeinen als arsenhaltig an dem Verhalten beim Erhitzen mit Cyankalium im Reductionskölbchen und auf nassem Wege an dem Verhalten der mit Salzsäure versetzten oder bewirkten Lösung gegen Schwefelwasserstoff in der Kälte und beim Erwärmen. Ist das Salz ein solches, dessen Basis durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ebenfalls als Schwefelmetall gefällt wird, so kocht man die Probe zunächst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals, wenn nöthig, und übersättigt dann mit Salzsäure — es entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen; oder man neutralisirt das alkalische Filtrat mit Essigsäure und prüft dann mit Höllensteinlösung — es entsteht ein braunrother Niederschlag, welchen man leicht einer weiteren Prüfung unterwerfen kann; oder man versetzt das alkalische Filtrat zunächst mit Salmiaklösung und darauf mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung — es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher durch eine weitere Prüfung (vgl. o.) leicht als aus arsensaurer Magnesia bestehend erkannt werden kann.

Von Arsensäuresalzen werden das normale arsensaure Ammon ($HO\,2AmO, AsO^5 + HO$ oder $AsO^4(Am)^2H + \frac{1}{2}H^2O = 185$) und das arsensaure Natron ($HO\,2NaO, AsO^5 + 24HO$ oder $AsO^4HNa^2 + 12H^2O = 402$), beide in verdünnter Lösung, und das arsensaure Eisenoxydoxydul zuweilen als Arzneimittel angewandt. Das saure arsensaure Kali (vgl. S. 752) kommt behufs technischer Verwendung im Handel vor.

Es bildet, wenn krystallisirt, luftbeständige farblose Krystalle, ist in Wasser reichlich löslich, die Lösung röthet Lackmuspapier, lässt Lösungen von Kalk- und Barytsalzen ungetrübt, fällt Höllensteinlösung braunroth.

Die verdünnte Lösung des arsensauren Ammons führt den Namen *Aqua arsenicalis Biettii* und wird gewonnen durch Auflösen von 1 Gewth. in 500 Gewth. destillirten Wassers. Um dieses Salz selbst zu bereiten, setzt man zu einer etwas concentrirten Arsensäurelösung so lange concentrirten Salmiakgeist zu, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, filtrirt dann, wenn nöthig, und überlässt das Filtrat in einer flachen Porcellanschaale, welche man mit Fliesspapier bedeckt, an einem lauwarmen Orte der freiwilligen Verdampfung. Nach einigen Tagen ist das Salz in schönen wasserklaren Krystallen, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $HO 2AmO, AsO^5 + HO$ (vgl. S. 754) entspricht, angeschossen. Die Krystalle müssen in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden, da sie sonst leicht Ammon verlieren. *Aqua arsenicalis Biettii.*

Die nach Pearson benannte verdünnte Lösung von arsensaurem Natron (*Aqua s. Liquor arsenicalis Pearsonii*) ist eine Auflösung von 5 Centigrm. verwitterten arsensauren Natrons ($HO 2NaO, AsO^5 + 14HO = 312$) in 30 Grm. Wasser (Ph. Gall.); der *Liquor Sodae arseniatis* Ph. Brit. (1864) dagegen ist viermal stärker. — Man gewinnt das Natronsalz, indem man eine verdünnte Lösung von Arsensäure mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Lösung hierauf bis zur Krystallisation verdunstet. Die sich bildenden Krystalle haben dieselbe Form und dieselbe Constitution wie das officinelle phosphorsaure Natron, nämlich $HO 2NaO, AsO^5 + 24 HO$ (vgl. S. 754) und verlieren in mässiger Wärme von letzterem 10 Molec., in die obige Verbindung übergehend, welche auch krystallisirt entsteht, wenn die gesättigte wässerige Lösung bei einer Temperatur oberhalb 20° C. zum Krystallisiren hingestellt wird. *Aqua arsenicalis Pearsonii.*

Das arsensaure Eisensalz (*Ferrum arsenicum s. oxydato-oxydulatum arsenicum*) wird gewonnen, indem man zu einer verdünnten (1 : 20) Lösung des einen oder des andern der beiden vorhergehenden Arsensäuresalze, worin man nachträglich noch dem Gewichte nach ⅓ soviel krystallisirten essigsauren Natron,*) als von dem arsensauren Salze in Anwendung genommen, aufgelöst, unter Umschütteln so lange von einer Lösung von frisch bereitetem schwefelsauren Eisenoxydul zugiebt, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird. Es entsteht zunächst ein weisser Niederschlag $= 3FeO, AsO^5 + Aq.$, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme allmälig in basisches arsensaures Eisenoxydoxydul übergeht und dabei eine schmutzig grüne Farbe annimmt. Nach dem Auswaschen und Trocknen (am besten auf einer Thonplatte) hat der Niederschlag die Zusammensetzung $FeO, Fe^2O^3, AsO^5 6HO$, stellt, zerrieben, ein graugrünliches Pulver dar, wovon eine Probe in einem trockenen Reagircylinder erhitzt zunächst Wasser, dann ein weisses krystallinisches Sublimat (arsenige Säure) liefert und zu einem schwarzen Rückstand zusammensintert. Von Salzsäure wird es in der Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, welche nach der Verdünnung mit vielem Wasser durch gelbes und rothes Blatlaugensalz gebläuet wird. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und dann filtrirt, liefert es ein Filtrat, worin nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure Höllensteinlösung einen braunrothen, ammoniakalische Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlasst, und nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefällt wird, besonders beim Erwärmen. *Ferrum arsenicum.*

*) Dieser Zusatz hat zum Zwecke, die nachtheilige Wirkung der freiwerdenden Schwefelsäure zu beseitigen, denn $HO2NaO, AsO^5 + 3FeOSO^3 = 3FeO, AsO^5 + 2NaOSO^3 + SO^3$.

## 2. Arsen und Chlor.

§. 404. Arsen giebt mit Chlor nur die der arsenigen Säure entsprechende Verbindung, nämlich arseniges Chlorid, *Chloridum arseniosum*, $AsCl^3 = 181,5$, welches auch Arsenikbutter, Arseniköl, **Chlorarsen.**

*Butyrum s. Oleum Arsenici*, genannt wird. Man stellt es folgendermaassen dar:

25 Gewichtstheile Quecksilberchlorid und 8 Gewichtstheile natürliches gelbes Schwefelarsen (Operment) werden jedes für sich sehr fein zerrieben, darauf innig gemischt, das Gemisch in eine Retorte mit kurzem Halse mittelst eines bis in die Wölbung der Retorte reichenden Glasrohrs eingetragen, die Retorte mit abwärts gerichtetem Halse, welchen man durch Ansatz eines übergreifenden Glasrohrs verlängert, in eine kleine Sandcapelle gestellt, ganz mit Sand bedeckt und mit einer Vorlage mit langem Halse verbunden, so dass das Ansatzrohr bis in die Wölbung der letztern reicht. Man erhitzt hierauf die Capelle allmälig bis nahe zum Glühen. Chlorarsen destillirt über, Schwefelquecksilber, durch etwas Schwefelarsen verunreinigt, bleibt in der Retorte zurück. Die erkaltete Retorte wird zerschlagen, das Schwefelquecksilber abgenommen und zu gelegentlicher Reduction durch Erhitzen mit gebranntem Kalk aufbewahrt. — Arseniges Chlorid wird ebenfalls erzeugt und gewonnen, wenn man in einer tubulirten Retorte mit angepasster tubulirter Vorlage arsenige Säure in erwärmter concentrirtester Salzsäure löst, in die Lösung dann mittelst einer Trichterröhre concentrirte Schwefelsäure langsam einfliessen lässt und dann destillirt. Das hierbei gewonnene Destillat ist mehrentheils in zwei Schichten gesondert, eine untere schwerere, reines arseniges Chlorid, und eine obere leichtere, eine Auflösung von arsenigem Chlorid in wässeriger Salzsäure.

Eigenschaften des Chlorarsens.

Das arsenige Clorid ist eine farblose, klare Flüssigkeit, an der Luft rauchend, doppelt so schwer als Wasser, erstarrt noch nicht bei — 29° C., siedet bei 134° C., verdampft aber schon bei weit niederer Temperatur, besonders innerhalb von Salzsäuredämpfen, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, lässt sich mit Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und wenigem Wasser vermischen. Mit vielem Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, zerfällt es zum grössten Theil in arsenige Säure, welche als krystallinisches Pulver niederfällt, und in Chlorwasserstoffsäure, welche in das Wasser übergeht und das Unzersetztbleiben eines Theils des Chlorarsens vermittelt; denn die Flüssigkeit hält mehr Arsen zurück, als ein gleiches Volum Wasser davon im Zustande von arseniger Säure aufzulösen vermag. Wird das arsenige Chlorid anstatt mit Wasser mit viel wässeriger Salzsäure verdünnt, so wird keine arsenige Säure abgeschieden, und es liefert auch die Mischung bei der Destillation ein arsenreiches Destillat. Daher auch das Vorkommen von Arsen in Salzsäure, welche mit arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet worden; und die Möglichkeit, arsenhaltige Schwefelsäure nach vorgängigem Zusatze von Kochsalz oder Salmiak durch Erhitzen in einer gläsernen Retorte von Arsen zu befreien (S. 114). Auch hat man, wie schon S. 748 erwähnt, auf die Ueberführung der arsenigen Säure in arseniges Chlorid beim Erhitzen mit einem grossen Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure ein Verfahren gegründet, bei gerichtlichen Untersuchungen kleine Mengen von arseniger Säure aus Mischungen durch Destillation abzuscheiden. Das arsenige Chlorid löst in der Wärme Schwefel und Phosphor in grosser Menge auf, welche beim Erkalten unverändert daraus auskrystallisiren. — Auf alles Lebende wirkt es äusserst ätzend und giftig.

## 3. Arsen und Iod.

Iodarsen.

§ 405. Arsen giebt mit Iod ebenfalls nur eine Verbindung: arseniges Iodid, *Iodetum arseniosum s. Arsenium iodatum* = $AsI^3$, in 100 Th. 16,4 Arsen und 83,6 Iod enthaltend.

Es wird am einfachsten unmittelbar aus den Bestandtheilen bereitet, indem man zu diesem Zwecke 1 Theil metallisches Arsen fein zerreibt, in einem Porcellantigel oder einer Porcellankrucke mit 5½ Th. sehr trockenem Iod mittelst eines Glasstabes mischt, das Gefäss dann mit einem Deckel bedeckt und über der Weingeistlampe oder im heissen Sande gelinde erwärmt. Das Iod schmilzt und beide Stoffe vereinigen sich unter Wärmeentwickelung, daher man auch nur mit kleinen Mengen (30—40 Grm.) des Gemisches operiren darf. Man lässt erkalten, stösst dann die erstarrte braunrothe Masse heraus, zerreibt zu Pulver, behandelt dieses mit Schwefelkohlenstoff, worin das Iodarsen sehr reichlich löslich ist, um etwa darin enthaltenes unverbundenes Arsen zu entfernen, und destillirt die vom Ungelösten in einen Kolben abgegossene Lösung im Wasserbade bei gelinder Wärme ab, oder lässt in freier Luft langsam verdampfen. Das arsenige Iodid bleibt in Gestalt von orangerothen schuppigen Krystallen zurück. — Man kann auch von vornherein das Iod in Schwefelkohlenstoff lösen, dann das fein zerriebene Arsen allmälig unter Umschütteln eintragen und mit der klar abgegossenen Lösung wie im Vorhergehenden verfahren.

Das Iodarsen krystallisirt in glänzenden rothen sechseckigen Tafeln, schmilzt in der Wärme und sublimirt ohne Zersetzung; es ist in Aether und Weingeist löslich und krystallisirt aus solchen Lösungen beim Verdunsten unverändert aus. Von vielem Wasser (1000 : 1) wird es vollständig als iodwasserstoffsaure arsenige Säure aufgenommen; wenig Wasser (100 : 1) dagegen veranlasst die Ausscheidung einer wasserhaltigen Verbindung von arseniger Säure mit Arsenoxyiodid ($As\genfrac{}{}{0pt}{}{O^2}{I}$), welche in dünnen goldglänzenden Blättchen krystallisirt.

## 4. Arsen und Schwefel.

§ 406. Arsen geht mit Schwefel eine grössere Anzahl von Verbindungen ein als mit Sauerstoff, von denen besonders das unterarsenige Sulfid (*Sulfidum subarseniosum*) = $AsS^2$ oder $As^2S^2$ (wenn S = 32) und das arsenige Sulfid (*Sulfidum arseniosum*) = $AsS^3$ oder $As^2S^3$ (wenn S = 32) natürlich vorkommen und im Handel und in den Officinen gewöhnlich die Namen rother und gelber Arsenik, *Arsenicum rubrum* und *A. flavum*, führen. Beide Verbindungen verhalten sich Sulfobasen gegenüber als Säuren. Eine dem unterarsenigen Sulfid entsprechende Sauerstoffverbindung ist nicht bekannt; das arsenige Sulfid entspricht der arsenigen Säure. Das der Arsensäure entsprechende Arsensulfid, $AsS^5$ oder $As^2S^5$ (wenn S = 32) kann künstlich erzeugt werden, kommt aber nicht natürlich vor. Arsen-Schwefel-Verbindungen.

Das natürliche rothe Schwefelarsen (Realgar) bildet gelbrothe durchscheinende Krystalle. Das künstlich durck Erhitzen von Arsen- und Schwefelkies dargestellte (Sandarach, Rubinschwefel) erscheint als rubinrothe durscheinende glasige Masse von glänzendem muscheligen Bruche, enthält immer arsenige Säure eingemengt, ist daher in der Zusammensetzung nicht constant. Das Pulver ist orangegelb.

Das natürliche gelbe Schwefelarsen (Rauschgelb, Operment) bildet blätterige, sehr spaltbare, glänzende, durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe und in der Zusammensetzung identisch mit dem gelben Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen

von arseniger Säure hervorbringt. Das künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und arseniger Säure, wobei schwefelige Säure entweicht, erzeugte Product enthält ebenfalls stets arsenige Säure eingemengt, zuweilen in sehr beträchtlicher Menge, wie man sich leicht durch Digestion einer feinzerriebenen Probe mit Wasser, verdünnter Salzsäure oder einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron und nachherige Prüfung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser überzeugen kann. — Das Pulver ist citrongelb.

Verhalten des Schwefelarsens in der Wärme,

Beide Schwefelarsenverbindungen sind beim Erhitzen in einem Reagircylinder leicht schmelzbar und verdampfbar; die Dämpfe verdichten sich im kälteren Theile zu rothen Tropfen. An der Luft erhitzt verbrennen sie zu schwefeliger und arseniger Säure. Wasser nimmt nichts davon auf, ebenso verdünnte Salzsäure, wenn sie frei von arseniger Säure sind, auch wirken sie in solchem Falle nur dann giftig, wenn sie in höchst fein zertheiltem Zustande dem Organismus zugeführt werden. Im fein zertheilten Zustande mit einem grossen Uebermaasse von offic. Salzsäure anhaltend erhitzt, werden sie jedoch allmälig zersetzt, unter Auftreten von Schwefelwasserstoff und Chlorarsen, wie man leicht wahrnimmt, wenn der Versuch in einem kleinen Destillirapparate (vgl. Fig. S. 747) vorgenommen wird und die Destillationsproducte in einer kleinen etwas Wasser enthaltenden Vorlage verdichtet werden — die Flüssigkeit wird gelblich trübe. Ein Zusatz von sublimirtem Eisenchlorid oder trockenem schwefelsauren Eisenoxyd befördert die Zersetzung, in so fern hierdurch der auftretende Schwefelwasserstoff sofort beseitigt wird. In dem Destillate kann nun durch Schwefelwasserstoff Arsen nachgewiesen werden. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wird sowohl der Schwefel als auch das Arsen oxydirt, ähnlich, aber noch kräftiger, wirkt ein Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser), ebenso Salzsäure bei allmäligem Zusatze von chlorsaurem Kali. Alkalische Lösungen lösen das gelbe Schwefelarsen vollständig auf; die Flüssigkeit enthält arsenigsaures Alkali und sulfarsenigsaures Schwefelalkalimetall (vgl. S. 743). Das rothe Schwefelarsen wird nur unvollständig mit Hinterlassung eines arsenreichen schwärzlichbraunen Rückstandes aufgenommen. — Die Ueberführung von rothem und gelbem Schwefelarsen sowohl in metallisches Arsen, als auch in arsensaure Ammoniak-Magnesia, behufs deren unzweifelhafter Constatirung, kann ganz in derselben Weise, wie S. 744 von auf nassem Wege erzeugtem Schwefelarsen angegeben, geschehen. Im Marsh'schen Apparate liefert aber Schwefelarsen kein Arsenwasserstoffgas, ausser wenn es arsenige Säure eingemengt enthält. Wird es jedoch mit wasserleerem kohlensauren Natron gemengt in einem Strome darüber geleiteten trockenen Wasserstoffgases erhitzt, so wird ein Theil Arsen abgeschieden, und man erhält ein metallisches Sublimat (vgl. S. 744 Fig. 138). Dasselbe geschieht ebenfalls, wenn es mit verkohltem weinsauren Natron oder Cyankalium gemengt im Reductionskölbchen erhitzt wird.

gegen Säure und Alkalien.

Das fein gemahlene gelbe Schwefelarsen wurde ehemals häufig als Malerfarbe benutzt, und kommt wohl noch zuweilen zu solchem Zwecke unter dem Namen Königsgelb im Handel vor. Ein Brei aus natürlichem gelbem Schwefelarsen, gelöschtem Kalk und Wasser, im Wesentlichen aus arsenigsaurem Kalk und sulfarsenigsaurem Schwefelcalcium bestehend und Rhusma genannt, wird als Enthaarungsmittel benutzt, lässt sich aber nach den Erfahrungen von R. Böttger

durch Calciumsulfhydrat (vgl. S. 578) vollständig ersetzen. Endlich liefert auch ein Gemeng aus gemahlenem gelben Schwefelarsen, gemahlenem Indigo und Kalilauge die sogenannte Opermentküpe, deren man sich beim Zeugdruck zur Hervorbringung blauer Muster bedient.

## 57. Osmium.

Os = 99,6 oder 199,2.

§ 407. Das Osmium wurde 1804 von Smithson Tennant (starb 1815 als Professor der Chemie zu Cambridge) gleichzeitig mit dem Iridium in dem Rückstande von der Einwirkung von Königswasser auf rohes Platin entdeckt. Der Name ist vom griechischen Worte ὀσμή abgeleitet, wegen des eigenthümlichen Geruches seines flüchtigen Oxyds. Es ist ein seltenes Metall, welches gewöhnlich nur als poröses schwarzes Pulver gewonnen wird, dessen spec. Gewicht ungefähr = 10 ist, obwohl das spec. Gewicht des natürlich vorkommenden Osmium-Iridiums fast doppelt so gross ist. Es ist unschmelzbar, in dem ebenerwähnten porösen Zustande an der Luft erhitzt, leicht entzündlich und zu Osmiumsäure, $OsO^4$, verbrennend, welche durch einen höchst stechenden und durchdringenden Geruch charakterisirt ist, was auch zur Benennung des Metalls Veranlassung gegeben hat. Noch ein anderes charakteristisches Kennzeichen des Osmiums ist folgendes: legt man auch nur ein ganz kleines Stück desselben auf ein Platinblech nahe an den Rand und bringt dieses in die Weingeistflamme, so dass das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal stark leuchtend. — Die Osmiumsäure ist in Wasser löslich; die Lösung ist farblos, besitzt den Geruch der trockenen Säure, wird durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt; der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich. Legt man in die Lösung der Osmiumsäure etwas von einem schwefeligsauren Salze, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblauviolett, und allmälig bildet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Osmium. — Ausser der Osmiumsäure sind noch 4 sauerstoffärmere Sauerstoffverbindungen des Osmiums bekannt. Osmium.

## 58. Ruthenium.

Ru = 52,2 oder 104,4.

§ 408. Dieses Metall wurde zuerst 1828 von Osann in Würzburg in dem Rückstande von der Behandlung des russischen (daher der Name) Platinerzes mit Königswasser wahrgenommen, aber erst 1848 von Clauss in Kasan rein dargestellt und rücksichtlich seiner chemischen Verhältnisse näher untersucht. Es ist ein sprödes, grauweisses, sehr schwer schmelzbares Metall, dessen spec. Gewicht in der porösen Form = 8,6, geschmolzen = 11,4 ist; es ist in Säuren, sogar in Königswasser, wenig löslich, verwandelt sich beim Glühen an der Luft in blauschwarzes Oxyd, $Ru^2O^3$, welches in Säuren unlöslich ist und beim Glühen mit Kalihydrat oder salpetersaurem Kali in Ruthensäure, $RuO^3$, übergeht; diese ist jedoch für sich allein nicht darstellbar, sondern existirt nur in der Verbindung mit Kali, dessen Lösung prächtig orangegelb ist und durch Salpetersäure schwarz gefällt wird. Dieser Niederschlag, Ruthenoxyd, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit orangegelber Farbe auf; die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff schwarz; wird sie jetzt filtrirt, so erscheint sie prachtvoll lasurblau. — Das Platinerz von Borneo enthält Schwefelruthenium in schwarzen glänzenden Krystallen (Laurit) eingemengt. Ruthenium

## 59. Rhodium.

Rh = 52,2 oder 104,4.

Rhodium. § 409. Dieses Metall wurde 1804 von Wollaston (Secretair der Royal Society zu London, gestorben 1829) im amerikanischen Platinerz (Polyxen) entdeckt und wegen der rosenrothen Farbe seines Chlorids mit obigem Namen (nach dem griechischen Worte ῥόδεος, rosig) belegt. Es ist noch schwerer schmelzbar als Platin, erscheint geschmolzen fast silberweiss und besitzt ein specif. Gew. = 12,1. Es wird von Säuren, selbst von Königswasser, nicht angegriffen, wohl aber durch anhaltendes Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali oxydirt und bei nachheriger Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser als schwefelsaures Rhodiumoxyd ($Rh^2O^3$) aufgelöst (wesentlicher Unterschied von allen übrigen sogenannten Platinmetallen, Palladium ausgenommen). Die Lösung ist gelb, wird aber beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure rosenroth, indem das Oxyd in Chlorid übergeht. Chlorammonium verursacht in letzterer Lösung keinen Niederschlag.

## 60. Iridium.

Ir = 99 oder 198.

Iridium. § 410. Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Osmium von Smithson Tennant in dem vom Königswasser nicht aufgelösten Antheil des Platinerzes entdeckt und wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche seine Lösungen zeigen, mit obigem Namen bezeichnet. Das Iridium ist ebenfalls höchst strengflüssig (2400° C.), und nur durch Hilfe von verdichtetem Knallgas oder einer äusserst kräftigen elektrischen Batterie ist es geschmolzen worden; doch kann das schwammige Iridium in ähnlicher Weise wie das schwammige Platin zusammengeschweisst werden, so dass es sich poliren lässt. Es erscheint nun dem Platin ähnlich, ist aber so spröde, dass es sich zerstossen und pulvern lässt. Das spec. Gewicht ist etwas über 21. Im fein zertheilten Zustande an der Luft erhitzt, nimmt es Sauerstoff auf, giebt aber denselben in hoher Temperatur wieder ab; es wird nicht von Säuren angegriffen, selbst nicht von Königswasser, es sei denn auf nassem Wege durch Ameisensäure oder Zink reducirt worden, oder mit einer grossen Menge von Platin verbunden. Das Osmium-Iridium und ebenso das iridiumreiche Iridium-Platin, welche in Form von Körnern dem rohen Platinerze beigemengt oder auch in den Körnern des gediegenen Platins wie eingesprengt sich finden, sind durch Königswasser ganz unangreifbar, und ebenso auch durch schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder einem Gemenge aus Kalihydrat und chlorsaurem Kali wird es zu Iridiumsäure ($IrO^3$) oxydirt und dabei, wenn das Iridium rein war, eine schwarzgrüne Masse erhalten, welche sich im Wasser mit tief indigblauer Farbe löst. Mit Chlorkalium innig gemengt und dann in einem Strome von Chlorgas bis zum beginnenden Glühen erhitzt, wird das Iridium in Kalium-Iridiumchlorid verwandelt, welches mit Wasser eine schwarz-braune Auflösung giebt. Wird zu dieser Auflösung Aetzkaliflüssigkeit im Ueberschuss hinzugefügt, so findet entweder völlige Entfärbung statt, oder die dunkle Farbe geht in eine sehr schwach grünliche über, indem unter Ausscheidung von Chlor, welches die Bildung von Chlorsäure veranlasst, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür sich verwandelt, das von der Kalilauge in der Kälte nicht zersetzt wird, wohl aber beim Erwärmen. Es entsteht Iridiumsesquioxydul ($Ir^2O^3$), welches in dem überschüssigen Kali gelöst bleibt. Die alkalische Flüssigkeit nimmt in Berührung mit der Luft Sauerstoff daraus auf, wird allmälig dunkelblau, und das Sesquioxydul geht in Oxyd ($IrO^2$) über, welches zwar ebenfalls gelöst bleibt, aber unlöslich wird, wenn man die blaue Flüssigkeit eintrocknen lässt, so dass es nun bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser zurückbleibt. Beim Erhitzen wird es schwarz und unlöslich in Säuren. — Man wendet es in der Porcellanmalerei an, um schöne und sehr beständige schwarze Farben hervorzubringen.

## 61. Palladium.

Pd = 53,3 oder 106,6.

§ 411. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im gediegenen Platin entdeckt und nach dem kurz vorher von Olbers aufgefundenen Planeten Pallas benannt. Es findet sich theils mit dem Platin legirt, theils in Form von platten Körnern, dem südamerikanischen Platinerz beigemengt vor. Später ist es in grösserer Menge als Bestandtheil eines brasilianischen Golderzes, des sogenannten *Ouro poudre*, von dem es 5—10 % ausmacht, aufgefunden worden. Endlich ist es auch bei Tilkerode auf dem Harz in Begleitung von gediegenem Gold und Selenblei entdeckt worden. Im Handel kommt das Palladium in Form von Blech vor; es ist in diesem Zustande dem Platin sehr ähnlich und fast ebenso schwer schmelzbar, besitzt aber ein weit geringeres spec. Gewicht, nämlich = 11,3—11,8. Noch leichter wird es durch sein Verhalten gegen Iodtinctur unterschieden. Bringt man einen Tropfen von dieser letzteren auf Palladiumblech und lässt denselben an der Luft freiwillig verdampfen, so wird das Metall an dieser Stelle schwarz; durchs Glühen verschwindet die schwarze Farbe. Beim Platin verflüchtigt sich die Iodtinctur, ohne einen schwarzen Flecken zu hinterlassen. Beim Erhitzen an der Luft bis zum beginnenden Glühen läuft das Palladium in Folge einer oberflächlichen Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärker erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, seinen reinen metallischen Glanz wieder an. Von Salpetersäure wird es in der Wärme, obwohl langsam, oxydirt und zu salpetersaurem Palladiumoxydul gelöst. Durch conc. Schwefelsäure wird es selbst in der Siedehitze nur wenig angegriffen, durch schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali dagegen rasch oxydirt und in schwefelsaures Palladiumoxydul verwandelt. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser, wodurch es in Palladiumchlorür verwandelt wird. **Vorkommen und Eigenschaften des Palladiums.**

Die Auflösung des Palladiumchlorürs ($PdCl = 88,8$ oder $PdCl^2 = 177,6$) ist dunkelbraun und durch folgendes Verhalten charakterisirt: Kohlensäurefreies und kohlensaures Ammoniak im Uebermaass zugesetzt, bewirken anfänglich einen fleischrothen Niederschlag, der sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Chlorammonium giebt keinen Niederschlag, aber aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung schiessen bronceähnliche glänzende, olivenfarbene, prismatische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür ($AmCl,PdCl + HO = 151,3$ oder $AmCl^2PdCl^2 + H^2O = 302,6$) an, welche in der Hitze dem Platinsalmiak ähnlich sich verhalten und schwammiges Palladium hinterlassen, welches in derselben Weise wie das schwammige Platin zu compactem Palladium verarbeitet werden kann. — Iodkalium veranlasst die Fällung von Palladiumiodür ($PdI = 180,3$ oder $PdI^2 = 360,6$) in Gestalt eines flockigen braunen Pulvers, welches fast eben so unlöslich ist, wie Chlorsilber, daher auch die Palladiumsalze ein höchst empfindliches Reagens für Iodmetalle abgeben. Ist die Lösung des Iodmetalles (z. B. Iodkalium) mit mehreren Tausend Theilen Wasser verdünnt, so wird sie durch einen Zusatz von Palladiumchlorür roth oder braunroth, ohne dass sie gefällt wird; aber kocht man sie dann eine Weile, so schlägt sich das Iodür daraus nieder und die Flüssigkeit wird farblos. In schwacher Glühhitze zerfällt das Palladiumiodür in seine Bestandtheile. — Cyanquecksilber bringt in einer Auflösung von Palladiumchlorür oder irgend eines anderen Palladiumsalzes, woraus alle freie Säure durch Verdunsten entfernt worden, einen gelblich-weissen Niederschlag von Palladiumcyanür hervor, welches in freier Cyanwasserstoffsäure löslich ist. Hierdurch unterscheidet sich das Palladium von allen anderen Metallen, und es gründet sich hierauf die Anwendung des Cyanquecksilbers als eines Mittels, das Palladium von anderen Metallen zu scheiden. Nur wenn die Palladiumlösung kupferhaltig ist, ist in dem Niederschlage auch Cyankupfer enthalten, und derselbe erscheint nach dem Trocknen grünlich. Das Palladiumcyanür wird in der Glühhitze zersetzt und hinterlässt metallisches Palladium. — Schwefelwasserstoff giebt in neutralen und sauren Palladiumlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium, das in Schwefelammonium unlöslich ist. — Ameisensaures Natron scheidet aus

**Palladiumchlorür.**

**Dessen Verhalten zu Iodmetallen**

**und Cyanquecksilber.**

Chlorpalladiumlösung metallisches Palladium als schwarzes Pulver aus, und zwar sehr rasch beim Erwärmen der Mischung bis nahehin 50° C. (weiterer Unterschied vom Platin, welches selbst bei 100° C. nicht reducirt wird. R. Boettger).

## 62. Platin.

Pt = 98,7 oder 197,5.

Vorkommen des Platins.

§ 412. Das Platin wurde zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas aufgefunden, von dem Engländer Wood nach Europa gebracht, von Richard Watson (1767 Professor der Chemie zu Cambridge, 1782 Bischoff zu Landaff in Irland) als ein eigenthümliches Metall erkannt, und von Scheffer, Director der Münze zu Stockholm, zuerst ausführlich untersucht. Der Name ist vom spanischen Worte *Plata*, Silber, abgeleitet, wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe. Es findet sich nur gediegen, und zwar im aufgeschwemmten Lande, in rundlichen abgeplatteten oder eckigen Körnern von sehr verschiedener Grösse, nämlich von der Grösse eines Nadelkopfes bis zu 10 Pfund schwer. Brasilien, Columbien, Mexiko und in Asien besonders der östliche Abhang des Ural liefern vorzugsweise das Platin; der Ural, wo es zuerst 1822 aufgefunden wurde, liefert jährlich gegen 36 Centner, während in Amerika die Ausbeute nie mehr als 8 Centner betragen haben soll. Dass übrigens das Platin zu den verbreitetsten Metallen gehört, geht daraus hervor, dass, wie zuerst Pettenkofer in München nachgewiesen hat, alles im Verkehr befindliche Silber (mit Ausnahme des aus den Goldscheidereien stammenden), und ebenso das Gold, platinhaltig ist.

Gemengtheile des rohen Platinerzes.

Das rohe Platinerz ist ein Gemenge aus sehr verschiedenen Substanzen, nämlich aus eigentlichem Platinerz oder gediegenem Platin, Iridium-Platin, Iridium-Osmium, gediegenem Gold, Titaneisen, Magneteisen, Chromeisen, Eisen- und Kupferkies, Quarz u. s. w. Das gediegene Platin enthält Platin (74—87 %), Eisen (6—13 %), Iridium, Rhodium, Palladium-Kupfer, zuweilen auch Iridium-Osmium eingewachsen. Die Darstellung reinen compacten Platins daraus ist mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, welche nicht wenig dazu beitragen, die Kostbarkeit der Platingeräthschaften zu erhöhen. — Der Preis des Platins ist nahehin ⅓ von dem des Goldes und des fünffachen von dem des Silbers.

Eigenschaften des Platins.

Die Ausbringung des Platins aus dem Platinerz geschieht immer auf nassem Wege. Man erhält es hierbei zunächst in Form eines feinen, glanzlosen, grauen Pulvers, welches auch in der stärksten Hitze unserer gewöhnlichen Gebläseöfen unschmelzbar ist, sich aber durch zweckmässiges starkes Pressen zusammenhängend machen und dann nach vorgängigem Erhitzen bis zum Weissglühen durch Hämmern zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt, so dass es nun beliebig ausgehämmert, gewalzt und zu Draht ausgezogen werden kann. In solchem Zustande ist das Platin fast silberweiss, mit einem Stich ins Graue, besitzt ein spec. Gewicht etwas über 21, schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses unter Funkensprühen, erleidet durch Erhitzen an der Luft bei keiner Temperatur irgend eine Oxydation, wird von Säuren, auch den concentrirtesten, nicht angegriffen, eben so auch nicht durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Nur wenn es mit Silber, oder mit Silber und Gold durch Zusammenschmelzen verbunden worden, wird bei nachheriger Behandlung der Legirung mit Salpetersäure gleichzeitig mit dem Silber etwas Platin aufgelöst. Säurefreie und salpetersaure Alkalien dagegen greifen in der Schmelzhitze das Platin an und veranlassen die Bildung von Oxyd, daher man auch solche Substanzen in Platingefässen nicht schmelzen darf. Ueberhaupt erfordern Platingeräthschaften trotz ihrer sonstigen Feuerbeständigkeit bei ihrem Gebrauche zu chemischen Operationen doch gewisse Vorsichtsmaassregeln, um sie vor Beschädigung zu bewahren. So muss man es überhaupt vermeiden, Verbindungen von leicht reducirbaren Metalloxyden mit organischen Säuren in Platingefässen zu glühen, indem bei der Leichtigkeit, mit welcher Platin mit vielen Metallen sich legirt, jene dadurch stark angegriffen, sogar durchlöchert werden. Ebenso werden Platingefässe angegriffen, wenn in

Vorsichtsmaassregel bei der Handhabung von Platingefässen.

ihnen Verbindungen geglüht werden, aus denen sich Phosphor und Arsen reduciren kann; ferner durch Schmelzen von leicht schmelzbaren Schwefelmetallen, namentlich alkalischen, in denselben, und von Metalloxyden, die in der Hitze entweder an und für sich (Silberoxyd) oder bei Gegenwart von Platin zum Theil reducirt werden können (z. B. Bleioxyd).

Das Lösungsmittel des Platins ist Königswasser, doch geht die Lösung weit langsamer vor sich, als die des Goldes, auch ist eine fortdauernde Erwärmung des Gemisches nothwendig. Man verfährt folgendermaassen: Platinabschnitzel werden in einem lang- und enghalsigen Kolben zuerst mit reiner mässig verdünnter Salpetersäure ausgekocht, um etwa beigemengte fremde Metalltheile zu entfernen; die Säure wird dann abgegossen, das rückständige Platin einige Male mit Wasser ausgewaschen und nun eine Mischung aus 2 Th. reiner officineller Salzsäure und 1 Th. reiner Salpetersäure aufgegossen. Das Säuregemisch kann das Sechsfache vom Metall betragen. Die Erhitzung wird allmälig bis zum Kochen gesteigert, und zuweilen mittelst eines kleinen langröhrigen Trichters etwas Chlorwasserstoffsäure nachgegossen, bis diese ungefähr das Vierfache von der angewandten Salpetersäure beträgt. Der Inhalt des Kolbens wird nun fortwährend im Kochen erhalten, bis alles Metall verschwunden ist*), worauf man erkalten lässt, die Lösung in eine Porcellanschaale abgiesst und in mässiger Wärme bis zur Trockene verdunstet. Der schwarzbraune Rückstand wird hierauf in so viel Wasser gelöst, dass das Gewicht des Ganzen das Zehnfache vom aufgewandten Metall betrage. Die Lösung, welche Platinchlorid = $PtCl^2$ (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthigkeit für Pt, ebenso in den nachfolgenden Erörterungen) enthält, hat eine rothgelbe Farbe, bringt in Auflösung von Chlorkalium und Chlorammonium gelbe krystallinische Niederschläge hervor, welche sehr wenig lösliche Verbindungen von Platinchlorid einerseits mit Chlorkalium (Kalium-Platinchlorid, $KClPtCl^2$), andererseits mit Chlorammonium ($AmClPtCl^2$) sind. Auf die Bildung und die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser und noch mehr in Weingeist gründet sich die Anwendung von Chlorammonium und Chlorkalium, um Platin aufzufinden, und andererseits die Anwendung von Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Kaliums (vgl. S. 478) und Ammoniums in Verbindungen. Aehnlich wie gegen Ammoniumsalze verhält sich Platinchlorid gegen die Salzverbindungen der meisten Alkaloide, daher auch dessen Anwendung als Reagens den letztern gegenüber. — Das Natriumplatinchlorid dagegen ist in Wasser und Weingeist sehr löslich.

Platinchlorid.

*) Wenn es sich um Auflösung von sehr compacten Platintheilen, z. B. von geschmolzenem Platin, handelt, so geht man am zweckmässigsten nach folgendem von R. Böttger angegebenen Verfahren zu Werke. Das Platin wird zunächst mit dem 3fachen Gewichte metallischen Bleies in einem Tiegel aus getriebenem Eisenblech über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge in Fluss gebracht, was schon bei der Schmelztemperatur des Bleies leicht vor sich geht. Den erkalteteten spröden Regulus verwandelt man durch Zerstossen in einem eisernen Mörser in ein ganz feines Pulver, digerirt diesen zur Entfernung des grössten Theils des Bleies (vollständig gelingt die Entfernung nicht) mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salpetersäure (3—4mal soviel als Blei genommen), süsst das hierbei zurückgebliebene grauschwarze Pulver mit Wasser vollständig aus und löst es schliesslich in der Wärme in Königswasser auf, was sehr schnell und mit nur geringem Aufwand an Säure vor sich geht. Die Chlorblei enthaltende Lösung wird hierauf vorsichtig abgedampft, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen, wobei das Chlorblei ungelöst zurückbleibt, filtrirt, das Filter mit Weingeist ausgesüsst, das Filtrat dann mit Wasser und etwas reiner Salzsäure versetzt und der Weingeist abgedunstet. Oder man versetzt die chlorbleihaltige Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von kohlensaurem Natron und filtrirt dann die Flüssigkeit von dem abgeschiedenem kohlensauren Bleioxyd ab. Das schön gelbroth gefärbte Filtrat, Natrium-Platinchlorid enthaltend, kann nach angemessener Concentration als solches mit Vortheil, statt der einfachen Platinchloridlösung, als Reagens benutzt werden. (Vgl. Journ. f. prakt. Chem. B. 90, S. 150 u. ff.)

Als Ammonium-Platinchlorid, gewöhnlich auch Platinsalmiak genannt, wird zunächst immer das Platin aus der mittelst Königswassers gewonnenen Auflösung des Platinerzes abgeschieden, um reines Platin zu gewinnen, indem von den übrigen das Platin begleitenden Metallen nur das Iridium eine ebenfalls schwer lösliche ähnliche Verbindung liefert. Durch Erhitzen bei Rothglühhitze wird der

Platinsalmiak.

Platinsalmiak zersetzt, Chlorammonium, Stickgas und Chlorwasserstoffgas entweichen, und metallisches Platin bleit in Gestalt einer zusammenhängenden porösen Masse zurück, nämlich: $3(NH^4Cl,PtCl^2) = NH^4Cl + 2N + 8HCl + 3Pt$, welches auf die oben angeführte Weise in compactes Platin umgewandelt werden kann. Dieses poröse Platin führt gewöhnlich den Namen Platinschwamm; es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in Berührung, schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung beider zu veranlassen, sich dadurch bis zum Glühen zu erhitzen und hierdurch die Entflammung des Wasserstoffgases zu bewirken. Es beruht hierauf die bekannte Anwendung desselben zu den sogenannten Platinzündmaschinen (vgl. S. 75). Auch feingeschlagenes Platin und feiner Platindraht zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch nicht bei gewöhnlicher, sondern bei einer etwas erhöhten Temperatur. Uebergiesst man Platinsalmiak mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und legt ein Stück reines Zink hinein, so wird das Platin in Gestallt eines ausserordentlich feinen schwarzen Pulvers abgeschieden, welches man successiv mit Wasser, Salpetersäure und abermals Wasser auswaschen muss, um jede Spur Zinks daraus zu entfernen. Oder man giebt zu einer Auflösung von Platinchlorid feingepulvertes Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) und erhitzt das Gemisch bis zum Sieden. Unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure wird alles Platin als schwarzes Pulver abgeschieden, welches nachträglich in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und schliesslich in mässig hoher Temperatur getrocknet wird (Polytechn. Notizbl. 1878, S. 350). — Man nennt dieses feinzertheilte schwarze Platin Platinschwarz oder auch Platinmohr. Es besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, Sauerstoff zu verschlucken und in sich zu verdichten, so dass es also stets, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist, eine grosse Menge Sauerstoff enthält und hierdurch sehr merkwürdige Oxydationsvorgänge veranlasst. Mit Alkohol benetzt, entflammt es denselben; in einer Atmosphäre von wässerigem Weingeist, ruft es die Oxydation des letztern zu Essigsäure hervor.

Platinschwamm. Platinmohr.

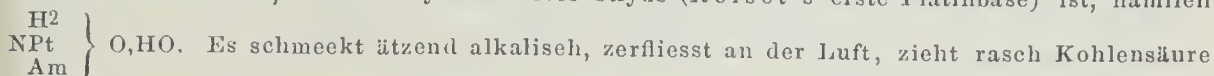
Wird eine Auflösung von Platin in Königswasser verdampft, so bleibt zunächst eine rothe, wasserhaltiges Platinchlorid, zuletzt eine braune Salzmasse, wasserleeres Platinchlorid, zurück, welches beim Erhitzen in einem Bade schmelzenden Zinns unter Verlust der Hälfte des Chlors in Platinchlorür (PtCl) übergeht, das ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, in heisser Chlorwasserstoffsäure lösliches Pulver darstellt, welches unter der Einwirkung von Ammoniak die Entstehung einer Gruppe von in der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften höchst merkwürdigen Verbindungen (sogenannte Platinbasen*) veranlasst. Bei noch stärkerem Erhitzen wird auch das Chlorür zerlegt, und es bleibt metallisches Platin zurück. Das Platinchlorür kann mittelst säurefreier Alkalien in schwarzes Platinoxydul (PtO), das Platinchlorid mittelbar in Platinoxyd ($PtO^2$), welches in wasserfreiem Zustande braunschwarz ist, verwandelt werden. Beide werden, wenn sie als Hydrate mit Sauerstoffsäuren zusammengebracht werden, von diesen aufgelöst und bilden mit diesen zwei Reihen von Salzen, Platinoxydul- und Platinoxydsalze. Das Platinoxyd verbindet sich auch mit Basen, es ist daher ein amphoterisches Oxyd. In den Auflösungen von Platinchlorür und Platinchlorid veranlasst Schwefelwasserstoff die Entstehung von entsprechenden Schwefelverbindungen; die schwarzen Niederschläge sind in Schwefelammonium mit dunkelbraunrother Farbe löslich, doch entstehen dieselben nur sehr allmälig.

Platinchlorür. Platinoxyde.

*) Unter der grossen Anzahl der Verbindungen der Art, in Betreff deren näheren Zusammensetzung verschiedene Ansichten obwalten, welche daher auch gewöhnlich nach den Chemikern (Magnus, Gros, Reiset, Peyronne, Raewsky, Gerhardt), welche sie kennen gelehrt und untersucht haben, benannt werden, können nachstehende als Beispiele dienen:

Erhitzt man Platinchlorür mit wässerigem Ammoniak, so lange bis es sich aufgelöst hat, so krystallisirt aus der Flüssigkeit ein Salz in farblosen Prismen, welches aus $PtClN^2H^6$ besteht und als die Chlorverbindung eines Ammoniums betrachtet werden kann, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Pt und ein zweites durch Am vertreten ist = $\left.\begin{matrix}H^2\\NAm\\Pt\end{matrix}\right\}Cl$. Durch Schwefelsäure wird es, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, in das entsprechende $\left.\begin{matrix}H^2\\NPt\\Am\end{matrix}\right\}O,SO^3$ übergeführt, welches in schwerlöslichen farblosen Oktaëdern krystallisirt. Fällt man aus der

Lösung dieses Salzes die Schwefelsäure durch Baryt aus, so wird das Oxyd dieses Ammoniums isolirt. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt es als eine farb- und geruchlose krystallinische Masse zurück, die das Hydrat dieses Oxyds (Reiset's erste Platinbase) ist, nämlich



$\left.\begin{matrix} H^2 \\ NPt \\ Am \end{matrix}\right\}$ O,HO. Es schmeckt ätzend alkalisch, zerfliesst an der Luft, zieht rasch Kohlensäure an, fällt z. B. aus Silbersalzen Silberoxyd, und bildet mit allen Säuren Salze, aus den fixe Alkalien kein Ammoniak entwickeln.

Wird diese Base bis $110^0$ C. erhitzt, so wird sie, unter Ausgabe von Ammoniak und Wasser, in eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz verwandelt, die aus $PtNH^3O$ besteht. Dieser Körper ist ebenfalls eine Base (Reiset's zweite Platinbase), nämlich $N\left.\begin{matrix} H^3 \\ Pt \end{matrix}\right\}$ O, die mit Säuren schwer lösliche, beim Erhitzen verpuffende Salze bildet, aus deren Lösung Salzsäure ein schönes gelbes Chlorür $N\left.\begin{matrix} H^3 \\ Pt \end{matrix}\right\}$ Cl fällt.

## 63. Gold.

Au = 197,0.

§ 413. Das Gold gehört, wie das Eisen, zu den verbreitetsten Metallen, obwohl es nie so massenhaft und fast immer nur gediegen vorkommt. Hierdurch und durch seine auffallende Farbe und leichte Bearbeitbarkeit musste es schon in den frühesten Zeiten die Aufmerksamkeit auf sich ziehen; es wird daher auch in den ältesten Schriften immer nur als etwas längst Bekanntes erwähnt. Im Mineralreiche kommt das Gold entweder rein, und zwar am häufigsten, oder legirt vor, und zwar mit Palladium (*Ouro poudre*), mit Silber (Güldisch-Silber, Elektrum), mit Tellur (Gediegen-Tellur), mit Silber und Tellur (Schrifterz) und mit Blei und Tellur (Blättertellur). In geringer Menge ist es fast immer in den natürlichen Schwefel- und Arsenmetallen, z. B. im Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies, Arsenkies eingesprengt enthalten. Ein grosser Theil des Goldes wird als Waschgold aus den Goldsandlagern in Gestalt kleiner Körner oder, obwohl seltener, grösserer Klumpen mechanisch geschieden. Aus weniger reichen goldführenden Erzen, in denen es zerstreut oder unsichtbar eingesprengt vorkommt, wird es durch ähnliche Processe, wie das Silber (Bleiarbeit, Roharbeit, Amalgamation), dargestellt. Ist das gewonnene Gold silberhaltig (mindestens 30 %), oder hat man goldhaltiges Silber (bis auf $\frac{1}{20}$ % herab), so geschieht im Grossen die Scheidung am besten durch Behandlung des granulirten Metalls mit heisser Schwefelsäure in Kesseln aus Platin oder Gusseisen, wobei das Silber in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt wird und das Gold beim Auflösen des letzteren in heissem Wasser als braunes Pulver zurückbleibt. Nach vollständigem Aussüssen und Trocknen kann es mit Borax und etwas Salpeter zu einem Korn zusammengeschmolzen werden. Aus der schwefelsauren Lösung wird das Silber durch Kupferbleche niedergeschlagen und Kupfervitriol als Nebenproduct gewonnen. Der Werth des Goldes beträgt im Durchschnitte das $15\frac{1}{3}$- bis $15\frac{1}{2}$fache vom Werthe des Silbers.

Vorkommen und Gewinnung des Goldes.

Scheidung durch Schwefelsäure.

Im Kleinen kann aus goldhaltigem Kupfer, worin die Menge des Kupfers mindestens das anderthalbfache vom Gold beträgt, und aus goldhaltigem Silber, welches mehr als $2\frac{1}{2}$ Th. Silber auf 1 Th. Gold enthält, das Kupfer oder das Silber mittelst Salpetersäure unter Zurücklassung des Goldes ausgezogen werden (daher auch der ältere Name Scheidewasser für Salpetersäure). Anstatt Salpeter-

Scheidung durch Salpetersäure.

säure kann man auch Königinwasser (1 Gewichtsth. Salpeter, 3 Gewichtsth. englische Schwefelsäure, 5 Gewichtsth. Wasser) benutzen. Goldsilberlegirungen von geringerem Silbergehalt werden zunächst in einem irdenen Tiegel mit der dreifachen Menge reinen Bleies zusammengeschmolzen, die aufgegossene und erkaltete Legirung wird dann ausgewalzt und mit Salpetersäure behandelt, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Früher glaubte man, dass bei der Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Salpetersäure letzteres mindestens das Vierfache vom Golde betragen müsse, und nannte deshalb die Operation Quartation, Quartirung oder Scheidung durch die Quart. Pettenkofer in München hat erst in neuerer Zeit die richtigen Verhältnisse, welche bei dieser Art der Scheidung zwischen Gold und Silber obwalten müssen, kennen gelehrt und auch gezeigt, dass die letzten Silberantheile nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali entfernt werden können.

Gewinnung reinen Goldes aus gemünztem Golde.

Das gemünzte Gold ist entweder silberhaltig (holländische Ducaten), oder silber- und kupferhaltig (die übrigen Goldmünzen). Diese Zusätze haben zum Zwecke, das Gold härter zu machen und demselben dadurch eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung zu verleihen. — Um zu pharmaceutischen Zwecken aus solchem legirten Golde reines Gold zu gewinnen, behandelt man es mit Königswasser (einem Gemisch aus 1 Th. offic. Salpetersäure und 3 Th. offic. Salzsäure), treibt nach geschehener Lösung die rückständige Salpetersäure durch Verdunsten bei gelinder Wärme aus, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, wobei etwa vorhandenes Silber als Chlorsilber zurückbleibt, filtrirt und versetzt das Filtrat in einem tarirten Setzkölbchen oder Becherglase mit einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Eisenchlorür, an dessen Stelle bei Abwesenheit von Blei auch schwefelsaures Eisenoxydul genommen werden kann. Das Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid, welches nebst dem Kupfer in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das Gold scheidet sich metallisch als braunes Pulver ab (vgl. w. u.). Man giebt mehr Wasser zu, lässt absetzen, giesst klar ab und wiederholt diese Operationen (Aufgeben von Wassen, Absetzenlassen und Abgiessen), bis gelbes Blutlaugensalz kein Eisen in der Flüssigkeit mehr nachweist. Man lässt schliesslich vollständig austrocknen und bestimmt die Gewichtszunahme des Gefässes.

Eigenschaften des Goldes.

§ 414. Das compacte Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe, sehr dünne Blättchen erscheinen im durchscheinenden Lichte grün; es ist weicher als Silber und das geschmeidigste Metall; es lässt sich zu Blättchen von $^1/_{20000}$ Linie ausschlagen (Blattgold) und kann zu so dünnem Draht gezogen werden, dass 500 Fuss davon nur 0,06 Grm. wiegen; sehr geringe Beimengungen von Blei, Wismuth, Antimon, Arsen vermindern diese Geschmeidigkeit sehr. Das spec. Gew. beträgt 19,2 bis 19,5; es schmilzt etwas schwerer als Kupfer, also etwas über 1200°, zeigt dabei eine bläulichgrüne Farbe und krystallisirt beim Erkalten in Würfeln, wobei es sich bedeutend zusammenzieht. In sehr hohen Hitzegraden, wie z. B. im Focus eines Brennspiegels, in der Flamme des Knallgases, ist es flüchtig. Es absorbirt bei keiner Temperatur Sauerstoff, weder für sich allein, noch bei Gegenwart von Säuren, wird auch durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen, ebenso auch nicht, wenn es mit Salpeter oder mit saurem schwefelsauren Kali, wohl aber, wenn es gleichzeitig mit Sapeter und Kalihydrat zusammengeschmolzen wird. Auch Salzsäure für sich allein greift das Gold nicht an. Von einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure (3 offic. Salzsäure und 1 offic. Salpetersäure) wird es dagegen leicht aufgenommen. Man nennt daher auch eine solche Mischung Königswasser (*Aqua Regis s. regia*), das Gold gleichsam als den König der Metalle bezeichnend. Das Goldauflösende in solcher Mischung ist das Chlor, welches durch Wechselwirkung zwischen beiden Säuren (vgl. S. 378) frei wird, und die Auflösung enthält demnach

Goldchlorid.

Goldchlorid ($AuCl^3$). Sie ist goldgelb, mit Wasser und Weingeist in jedem

Verhältniss mischbar und giebt mit Aether versetzt und geschüttelt an letztern Goldchlorid ab. Eisenchlorürlösung bewirkt, wenn die Goldchloridlösung sehr verdünnt ist, darin zunächst eine blaue Färbung und bald darauf Fällung von metallischem Gold in Gestalt eines braunen Pulvers ($AuCl^3 + 6\ FeCl = 3\ Fe^2Cl^3 + Au$); ähnlich wirkt eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ($AuCl^3 + 6\ FeO\,SO^3 = Fe^2Cl^3 + 2\ (Fe^2O^3 3\,SO^3) + Au$). Das gefällte Gold wird anfangs mit etwas salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. Es wird zuweilen unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum* als Arzneimittel angewandt, dient auch in der Technik zum Vergolden von Porcellan und Glas.

Wird die Goldchloridlösung vor dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes mit sehr verdünnter Kalilauge vorsichtig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und dann Eisenvitriollösung zugefügt, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Niederschlag, eine Verbindung von Eisenoxyd mit Goldoxydul. War die Goldlösung sehr verdünnt, so erscheint die Mischung purpurfarben. Diese Reaction ist für die Erkennung sehr geringer Mengen von Gold charakteristisch (H. Rose). Aehnlich der Eisenoxydullösung wirken Auflösungen von schwefelsaurem Manganoxydul, Nickel- und Kobaltoxydul.

Auflösungen von antimonigem Chlorid, arseniger Säure, schwefeliger Säure, Ameisensäure, Oxalsäure (beim Erwärmen), salpetersaurem Quecksilberoxydul (hier ist Quecksilberchlorür dem Golde beigemengt) fällen aus Goldchloridlösung ebenfalls metallisches Gold aus. — Eine verdünnte Auflösung von Zinnchlorür, noch besser Zinnchlorürchlorid (Zinnsesquichlorür), bringt auch in der verdünntesten Goldchloridlösung (1 : 100000 und noch darüber) eine braune, braunrothe oder purpurne Färbung hervor, und allmälig, zuweilen erst nach vielen Tagen (einige Tropfen Schwefelsäure beschleunigen die Absonderung), setzt sich ein ähnlicher Niederschlag ab, welcher gewöhnlich Mineralpurpur, Goldpurpur, oder auch nach dem Entdecker Cassius'scher Purpur genannt und zu den violetten, carminrothen und rosenrothen Farben in der Porcellanmalerei angewandt wird. Derselbe wird gewöhnlich als eine Verbindung oder ein Gemisch aus zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul (Zinnsesquioxyd) betrachtet, ist aber nach den Untersuchungen von J. C. Fischer (Dingler's Journ. Bd. 182, S. 129 u. ff.) nur ein inniges Gemenge aus metallischem Gold (in einer purpurrothen Modification) und Zinnoxydhydrat, und wird, wenn frisch bereitet und noch feucht, durch Aetzammoniakflüssigkeit mit prachtvoller rother Farbe aufgenommen. Doch ist in dieser Flüssigkeit das Gold keineswegs aufgelöst, sondern nur suspendirt enthalten und scheidet sich bei längerer Aufbewahrung daraus ab. Eine ähnliche purpurne Färbung ertheilt die Goldchloridlösung, besonders unter Mitwirkung des Lichts, auch vielen organischen Substanzen (z. B. der Oberhaut des thierischen Körpers) und selbst dem Wasser, welches dergleichen in Auflösung enthält, daher auch dessen Anwendung als Prüfungsmittel des Wassers auf letztere. — Endlich fällen auch fast alle Metalle aus der Goldchloridlösung und anderen goldhaltigen Flüssigkeiten das Gold metallisch nieder, theils als braunes Pulver, theils als vergoldenden Ueberzug. Auf der richtigen und zweckmässigen Ausführung dieser Fällungen beruht die in neuerer Zeit allgemein üblich gewordene sogenannte nasse Vergoldung, welche an die Stelle der früheren, fast allein angewandten kostspieligen und für den Arbeiter nachtheiligen Feuervergoldung durch Amalgamation getreten ist, und entweder durch Eintauchen allein oder mit Hilfe des hydroelektrischen Stromes (sogenannte galvanische Vergoldung) ausgeführt wird. Das zu reducirende Gold gebraucht man gewöhnlich im Zustande von Chlorgoldnatrium oder von Cyangoldkalium.

Goldpurpur.

Nasse Vergoldung.

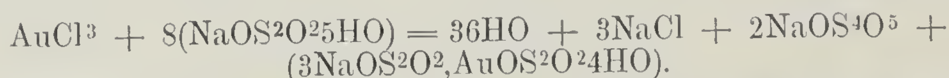
Zur Unterscheidung einer echten Vergoldung von einer unechten bedient man sich einer verdünnten Kupferchloridlösung, welche echte Vergoldung unverändert lässt, auf unechter dagegen einen schwarzen Fleck hervorbringt (Weber), oder auch einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in 15 bis 20 Th. Wasser. Giebt man nämlich einen Tropfen von dieser Lösung auf die reine blanke Oberfläche von echtem Golde, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen

klar und die Oberfläche des Metalls vollkommen blank. Auf der reinen blanken Oberfläche eines andern Metalls, z. B. Kupfer und aller sogenannten unedeln Metalle oder einer Legirung aus solchen, wird durch die Silberlösung sofort ein schwarzer Flecken erzeugt durch Abscheidung von Silber. Auch die gewöhnlichen Goldwaaren aus 14karätigem Golde (d. h. 14 Gewth. Gold in 24 Gewth. von der Legirung) lassen die Silberlösung klar. Ebenso wird auch echte Vergoldung durch solche Lösung nicht afficirt; eine concentrirtere (1 : 2 bis 5) dagegen ruft nach kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem die Goldschicht dünner oder dicker ist, den schwarzen Flecken hervor (A. Philipps).

Schwefelwasserstoff verhält sich gegen Goldchloridlösung verschieden, je nach der Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher Zweifach-Schwefelgold ist oder wahrscheinlicher $AuS,AuS^3$, und gleichzeitig freie Schwefelsäure (nämlich: $4AuCl^3 + 9HS + 3HO = 12HCl + SO^3 + 4AuS^2$). In der Siedehitze fällt metallisches Gold nieder (nämlich: $4AuCl^3 + 3HS + 9HO = 12HCl + 3SO^3 + 4Au$). Das Schwefelgold ist unlöslich in Salpetersäure, unter Zersetzung löslich in Königswasser und in Cyankaliumlösung, ohne Zersetzung löslich in gelben Lösungen von Schwefelalkalimetallen. — Eine Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zu einer Lösung von Goldchlorid zugesetzt, färbt dieselbe allmälig braunschwarz, und allmälig, schnell beim Erwärmen, wird Schwefelgold abgeschieden. Wird umgekehrt eine möglichst neutrale Goldchloridlösung tropfenweise zu einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron zugesetzt, so dass letzteres in Uebermaass vorhanden bleibt, so tritt weder Färbung noch Fällung ein, und die Füssigkeit enthält unterschwefeligsaures Goldoxydulnatron.

Photographisches Goldsalz.

Dieses Goldoxydulsalz (Fordos' und Gelis' Goldsalz, auch schlechthin sel d'or genannt) wird in der Photographie angewandt und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet: Ein Theil Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung vorsichtig verdunstet, von Neuem mit 8 Th. Wasser aufgenommen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, darauf filtrirt und das Filtrat allmälig und behutsam in eine Lösung von 6 Th. krystallisirtem unterschwefeligsauren Natron in 8 Th. Wasser eingetragen. Sobald die Mischung farblos geworden, wird dieselbe mit 80 Th. höchst rectificirtem Weingeist (90 %) vermischt, wodurch ein weisser krystallinischer Niederschlag entsteht. Derselbe wird mit der geringsten Menge kalten Wassers aufgenommen und die Lösung abermals in 80 Th. Weingeist von 90 % gegossen. Mit dem Niederschlag wird nochmals in gleicher Weise verfahren. Der letzte Niederschlag wird endlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; er beträgt von 3 Th. Gold sehr nahe 8 Th. Der Vorgang hierbei ist folgender:



$$AuCl^3 + 8(NaOS^2O^25HO) = 36HO + 3NaCl + 2NaOS^4O^5 + (3NaOS^2O^2,AuOS^2O^24HO).$$

Die wiederholte Behandlung mit Weingeist hat zum Zwecke, das anfangs mit ausgefällte Kochsalz, tetrathionsaure und dithionigsaure (unterschwefeligsaure) Natron zu entfernen.

Das unterschwefeligsaure Goldoxydul-Natron bildet feine, weisse, sehr lockere, luftbeständige Nadeln, ist geruchlos, schmeckt süss, lässt sich bei + 100° C. ohne Gewichtsverlust und Zersetzung erwärmen, wird aber in etwas höherer Temperatur zersetzt und liefert im Rückstande schwefelsaures Natron und metallisches Gold. Es ist leicht in Wasser, wenig in verdünntem, nicht in starkem Weingeist löslich; in der wässerigen Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol, Zinnchlorür und Oxalsäure nicht angezeigt, auch wird sie durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt, Schwefelwasserstoff bewirkt jedoch allmälig eine Fällung von Schwefelgold.

Gold-Sauerstoffverbindungen.

§ 415. Von allen Metallen besitzt das Gold die schwächste Anziehung zum Sauerstoff, doch lassen sich auf mittelbarem Wege zwei Sauerstoffverbindungen desselben herstellen, nämlich Goldoxydul, $AuO$ oder $Au^2O$ (wenn $O=16$), und Goldoxyd, $AuO^3$ oder $Au^2O^3$ (wenn $O=16$). Das Goldoxydul, welches man durch Zersetzung von Goldchlorür mittelst

Kalis als dunkelviolettes Pulver erhält, wird durch Sauerstoffsäuren nicht aufgenommen, giebt damit keine einfachen Salze, wohl aber Doppelsalze, wie z. B. das im Vorhergehenden erwähnte unterschwefeligsaure Goldoxydul-Natron. Das Goldoxyd, oder richtiger Goldsäure, da es keine basischen, vielmehr saure Eigenschaften besitzt, kann nicht in gleicher Weise durch Einwirkung von Kali auf Goldchlorid gewonnen werden; es entsteht hierbei kein Niederschlag, sondern alles Gold bleibt als Goldoxydkali (goldsaures Kali) und chlorgoldsaures Chlorkalium gelöst ($2\,AuCl^3 + 4\,KO = 3\,KCl, AuCl^3 + KO\,AuO^3$). Nur wenn das Kali, wie es häufig der Fall ist, Spuren von organischen Substanzen enthält, nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine grünliche Farbe an und es scheidet sich eine geringe Menge eines dunkeln Niederschlages ab, welches Goldoxydul ist. Man gelangt aber zum Ziele, wenn man eine von freier Salzsäure freie Goldchloridlösung mit überschüssiger gebrannter Magnesia in gelinder Wärme digerirt, den aus goldsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag in einem Filter sammelt, mit heissem Wasser gut aussüsst und dann auf dem Filter selbst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, welche die Magnesia auszieht und Goldoxydhydrat ($AuO^3, 3HO$ oder $Au^2O^3, 3H^2O$, Wittstein) zurücklässt. Letzteres ist ein kastanienbraunes Pulver, welches sich gar nicht oder nur unbedeutend in Sauerstoffsäuren, wohl aber in alkalischen Flüssigkeiten löst.

Das sogenannte Knallgold, *Aurum fulminans,* ist basisches goldsaures Ammon und entsteht durch Digestion von frischbereitetem Goldoxydhydrat mit wässerigem Ammoniak oder einer wässerigen Lösung von kohlensaurem, schwefelsaurem, salpeter- und salzsaurem Ammon, ebenso auch bei Fällung von Goldchloridlösung mit säurefreier und kohlensaurer Ammonflüssigkeit. Es zerfällt bei der geringsten Veranlassung, durch Reiben, Stoss, Erwärmen, plötzlich in Gold, Wasserdampf, Ammoniak- und Stickgas. Die Handhabung des Körpers erfordert die grösste Vorsicht. Knallgold.

Beide Sauerstoff-Goldverbindungen sind sehr leicht reducirbar (250°), sogar schon durch blosse Einwirkung des Lichtes.

§ 416. Den beiden Goldoxyden entsprechen zwei Chlorverbindungen, Goldchlorür = $AuCl$, und Goldchlorid = $AuCl^3$. Als Arzneimittel wird fast ausschliesslich das Goldchlorid benutzt, theils rein, theils in Verbindung mit Chlornatrium als chlorgoldsaures Chlornatrium, theils als letzteres mit einem Ueberschusse von Kochsalz gemengt.

Reines Goldchlorid, *Chloridum auricum,* chemals *Aurum muriaticum* genannt. Goldchlorid. Man übergiesst in einem Digerirkölbchen 1 Th. reines (wie man es durch Fällung einer kupferhaltigen Goldlösung mittelst Eisenchlorürs, S. 766, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhält) oder kupferfreies silberhaltiges Gold, wie es in den holländischen Ducaten enthalten ist) mit dem Vierfachen eines Gemisches aus 3 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,124 und 1 Th. Salpetersäure von 1,18, erwärmt gelinde, bis alles Gold gelöst ist, verdünnt dann in demselben Kölbchen mit der doppelten Menge Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Chlorsilber ab, bringt letzteres auf ein kleines Filter und süsst wohl aus. Die gesammte Flüssigkeit wird hierauf in einem Porcellanschälchen im Sandbade verdunsten gelassen, wobei in dem Maasse, als die Concentration fortschreitet, die Farbe immer dunkler wird. Wird das Verdunsten nur so weit geführt, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe, auf kaltes Porcellan gebracht, zu einer gelben, aus feinen Krystallnadeln bestehenden Masse erstarrt, so ist das Product eine Verbindung aus Goldchlorid und Chlorwasserstoff oder salzsaures Goldchlorid (*Aurum chloratum acidum s. Chlorhydras auricus*). Saures Goldchlorid. Bei weiter fortgeführter Verdunstung entweicht Chlorwasserstoffsäure, die Farbe der Flüssigkeit

wird immer dunkler, und wenn endlich ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan augenblicklich zu einer dunkelrothbraunen Masse erstarrt, ist das saure Chlorgold zum grössten Theil in neutrales Goldchlorid umgewandelt. Will man die Salzsäure vollständig entfernen, so muss die Erhitzung soweit fortgesetzt und erhöht werden, bis in Folge der beginnenden Reduction des Chlorids zu Chlorür Chlor zu entweichen beginnt. Man lässt dann erkalten, nimmt die erstarrte Masse mit Wasser auf, lässt absetzen, giesst von dem abgelagerten Goldchlorür ab und verdunstet von Neuem bis zum Erstarrungspunkte. Wird die Erhitzung des Goldchlorids allmälig bis zu 150° und etwas darüber gesteigert, so entweicht fortdauernd Chlor, es verwandelt sich endlich in eine gelblichweisse Masse, welche Goldchlorür, AuCl, ist und woraus kaltes Wasser nur das noch unzersetzte Chlorid auszieht. Durch siedendes Wasser wird es in Chlorid und Metall zerlegt. Bei weiterer Erhitzung entweicht endlich alles Chlor, und reines Gold bleibt zurück. — Das saure und das neutrale Goldchlorid sind in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslich und zerfliessen, in nicht dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, leicht. Beide sind an den die Goldchloridlösung charakterisirenden Reactionen leicht erkenntlich. Die Abwesenheit fremder Substanzen ergiebt sich bald, wenn man eine kleine Menge in einem kleinen Porcellantiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt und den Rückstand successiv mit reinem Wasser und Salzsäure behandelt. Durch keins der beiden Lösungsmittel darf etwas aufgenommen werden.

Goldchlorür.

Erkennung und Prüfung des Chlorgoldes.

Reines Chlorgold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium, *Chloraurus natricus, Aurum chloratum s. muriaticum natronatum crystallisabile, Aurum natronato-chloratum Ph. Austr., Sal Auri Figuieri.* Wird zu einer Goldchloridlösung soviel reines Chlornatrium zugefügt, dass davon 3 Th. auf 10 Th. metallischen Goldes kommen, und das Ganze verdunstet, so schiesst ein goldgelbes Salz in langen prismatischen Krystallen an, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $NaCl, AuCl^3 + 5HO$ (Weber) entspricht und welche somit 48⅓ % Gold enthalten. Diese Verbindung ist luftbeständig, durch Wärme viel schwieriger zersetzbar als das einfache Chlorid, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Kochsalzhaltiges Chlorgold-Natrium.

Chlorgoldsaures Chlornatrium mit überschüssigem Chlornatrium, *Auro-Natrium chloratum Ph. Germ., Aurum muriaticum natronatum inspissatum, Sal Auri de Gozzi.* Um das Mittel zu verdünnen und in Folge dessen die Abwägung kleiner Dosen zu erleichtern, lassen mehrere Pharmakopöen der Goldchloridlösung eine grössere Menge Kochsalz zufügen, als zur Bildung von reinem chlorgoldsauren Chlornatrium erforderlich; so schreibt Ph. Germ. 1872 auf 65 Th. aufgelösten reinen Goldes 100 Th. Kochsalz vor. Am zweckmässigsten stellt man dieses Präparat dar, indem man zunächst die Goldchloridlösung soweit verdunstet, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan sogleich erstarrt, und nun das bereits abgewogene feinzerriebene sehr trockene Chlornatrium hinzufügt und mischt. Die noch vorhandene Chlorwasserstoffsäure wird ausgetrieben, und man erhält eine homogene Mischung, welche, noch eine kurze Zeit unter Umrühren erwärmt, vollständig trocken wird. Es ist viel besser, auf diese Weise zu verfahren, als das Kochsalz in der Goldchloridlösung aufzulösen und die Mischung dann einzutrocknen, indem in solchem Falle das Kochsalz während des Verdunstens in grösseren Krystallen sich ausscheidet, so dass, um ein homogenes Gemenge zu erhalten, zuletzt ein länger anhaltendes, wegen des Aufspritzens sehr lästiges Rühren nothwendig ist. — Das Präparat enthält die Hälfte seines Gewichts an wasserleerem Goldchlorid, somit etwas über 32 Proc. reines Gold.

Iodgold.

§ 417. Gold und Iod. Eine dem Goldchlorid entsprechende Iodverbindung, Goldiodid, existirt in isolirter Form nicht, sondern nur in Verbindung mit Iodalkalimetallen. Wird zu einer Auflösung von Goldchlorid Iodkalium behutsam zugefügt, so fällt Goldiodür, *Iodetum aurosum,* AuI, nieder, und gleichzeitig wird auch freies Iod ausgeschieden, nämlich:

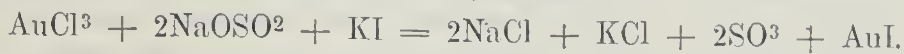
Goldiodür.



$$AuCl^3 + 3KI = 3KCl + AuI + 2I.$$

Beide werden durch Aussüssen mit Weingeist von einander getrennt, wobei jedoch das Goldiodür schon mehr oder weniger eine Zersetzung erleidet; auch muss

jeder Ueberschuss an Jodkalium auf das Sorgfältigste vermieden werden, weil dadurch das enstandene Goldiodür sehr leicht in Goldiodid verwandelt und als solches mit Iodkalium verbunden ($KI, AuI^3$) gelöst wird. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn gleichzeitig schwefeligsaures Natron, welches die Ausscheidung von freiem Iod hindert, angewendet wird, nämlich:



$$AuCl^3 + 2NaOSO^2 + KI = 2NaCl + KCl + 2SO^3 + AuI.$$

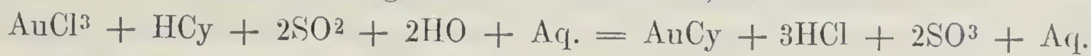
Dessen zweckmässigste Bereitung.

Man löst 17 Th. reines Iodkalium und 26 Th. krystallisirtes schwefeligsaures Natron in der 100fachen Menge destillirten Wassers und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in eine verdünnte Lösung von 32 Th. Goldchlorid (durch Auflösen von 20 Th. reinem Gold in Königswasser, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser bereitet). Man lässt den entstandenen gelben Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dieses noch einige Male. Man sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, breitet dieses nach Abfluss aller Flüssigkeit über vielfaches Fliesspapier aus und lässt bei Ausschluss des Lichtes bei sehr gelinder Wärme trocken werden.

Das Goldiodür, in 100 Th. 61 Gold und 39 Iod enthaltend, ist ein gelbes Pulver, mit der Zeit etwas grünlich werdend, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Weingeist, durch Aether leicht zersetzbar. Alkalien nehmen das Iod auf und scheiden reines Gold aus. Iodkaliumlösung verwandelt es in iodgoldsaures Iodkalium, welches in die Lösung übergeht, und in metallisches Gold. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entweichen violette Ioddämpfe und Gold bleibt zurück.

Goldcyanür.

§ 418. **Gold und Cyan.** Das als Heilmittel angewandte Cyangold ist Goldcyanür, *Cyanetum aurosum*, AuCy (*Aurum cyanatum praecipitatum*). Man stellt es am zweckmässigsten dar, indem man 21 Th. Goldchlorid in 135 Th. wässeriger Blausäure von 2 % Gehalt auflöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und wässerige schwefelige Säure bis zum Vorwalten des Geruches zufügt. Das Goldcyanür fällt in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, nämlich:



$$AuCl^3 + HCy + 2SO^2 + 2HO + Aq. = AuCy + 3HCl + 2SO^3 + Aq.$$

Cyangold-Kalium.

Man verdünnt mit Wasser, erhitzt in einer Porcellanschaale bis zum Kochen, giesst dann in ein erwärmtes Becherglas über, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, übergiesst denselben mit heissem Wasser, lässt abermals absetzen und endlich nach dem Abgiessen des Wassers in dem Becherglase selbst trocken werden. Es ist ein grünlichgelbes Pulver, in Wasser, Weingeist und Aether, ebenso auch in Säuren unlöslich. Von Cyankalium wird es als Kalium-Goldcyanür = KCy, AuCy zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, welches aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen Krystallen anschiesst.. Kalium-Goldcyanür macht den wesentlichen Bestandtheil der zur galvanischen Vergoldung dienenden Vergoldungsflüssigkeit aus.

## 64. Silber.

Ag = 108.

(*Argentum, Luna.*)

Vorkommen und Gewinnung des Silbers.

§ 419. Wie das Gold, gehört auch das **Silber** zu den am längsten bekannten Metallen, was durch seine grosse Verbreitung und die Leichtigkeit seiner Gewinnung aus seinen Erzen leicht erklärlich ist. Es kommt vor gediegen, häufiger noch durch Schwefel vererzt, theils rein im Silberglanz und Glaserz, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden, so mit Schwefelarsen im lichten Rothgültigerz, mit Schwefelantimon im dunkeln Rothgültigerz und Sprödglaserz, mit Schwefelkupfer im Silber-

Gewinnung des Silbers.

kupferglanz, mit Eisen-, Zink-, Arsen-, Antimon- und Kupfersulfuret in den Fahlerzen, endlich sind auch die meisten Bleiglanze und Kupferkiese schwefelsilberhaltig. Ueberhaupt stammt das meiste in Europa ausgebrachte Silber weniger aus eigentlichen Silbererzen als aus silberhaltigen Blei- und Kupfererzen. Als Seltenheit findet es sich auch durch Selen, Iod, Brom, Chlor (Silberhornerz) vererzt vor. Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. Gediegenes Silber wird aus silberreichen Erzen mechanisch ausgeschieden. Gewöhnlich ist man aber, wie schon erwähnt, genöthigt, das in armen Erzen zerstreute Silber in Blei anzusammeln: a) indem man die Erze mit gerösteten Bleierzen zusammenschmilzt (Bleiarbeit); b) indem man sehr arme Silbererze mit Schwefelkies schmilzt und das dadurch entstandene silberhaltige Schwefeleisen (Rohstein) nach dem Rösten mit Bleierzen zusammenschmilzt (Roharbeit); c) indem man das aus silberhaltigen Kupfererzen erhaltene Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt und aus dem erstarrten Gemische nachher durch vorsichtig geleitetes Erhitzen silberhaltiges Blei ausschmilzt (Saigerung). — Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene silberhaltige Werkblei wird auf dem Treibheerde, der Flamme eines angebauten Windofens ausgesetzt, abgetrieben, wobei das Blei nebst anderen Metallen sich oxydirt und als Glätte abfliesst, theils in den Heerd dringt, und das sich nicht oxydirende Silber in einer kesselförmigen Vertiefung des Heerdes sich ansammelt und zurückbleibt. Das so erhaltene Silber (Blicksilber) wird noch einer letzten Reinigung (das Feinbrennen) unterworfen, welche darin besteht, dass man es auf dem sogenannten Testheerde von Neuem mit Blei einschmilzt und einem Oxydationsfeuer aussetzt, damit das noch rückständige Kupfer sich zugleich mit dem Blei oxydire und in die Masse des Heerdes eindringe. Das so gereinigte Silber heisst nun Brandsilber; es enthält in der Mark (16 alte preuss. Loth) noch gegen 3 Grän ($^3/_{288}$) fremde Substanzen, meistens Schwefelsilber und Spuren von Gold und Platina, welche bei der Behandlung mit officineller Salpetersäure ungelöst zurückbleiben, und Kupfer.

Sinkt der Silbergehalt des Bleies unter 15 Grm. im Centner, so kann es unmittelbar durch Abtreiben nicht mehr mit Vortheil abgeschieden werden. In solchem Falle wird es zunächst einem Concentrationsprocesse unterworfen, welcher von seinem Entdecker Pattinson den Namen führt und auf dem Umstande beruht, dass sich aus reinen Legirungen von Blei und Silber, wenn man sie in einem eisernen Kessel schmilzt und unter öfterem Umrühren erkalten lässt, bei einer gewissen Temperatur Krystalle von Blei absetzen, welche silberärmer sind als der flüssig bleibende Theil. Diese Krystalle nun lassen sich mittelst eines durchlöcherten Löffels ausschöpfen und durch Wiederholung des Processes mit dem silberärmern und silberreichern Producte noch weiter entsilbern, so dass zuletzt ein sehr silberarmes verkäufliches Blei und ein silberreiches treibwürdiges Werkblei gewonnen wird. — Ein Verfahren, silberhaltiges Blei zu entsilbern ohne Anwendung des Abtreibeprocesses, ist das von Parkes angegebene. Nach demselben wird das silberhaltige Blei im geschmolzenen Zustande mit flüssigem Zink auf das Innigste vermischt und dann ruhig stehen gelassen. Beim Abkühlen scheidet sich silberhaltiges Zink auf der Oberfläche ab; es wird mit durchlöcherten Löffeln ausgeschöpft oder in Scheiben abgehoben, das darin zurückgebliebene Blei durch Saigerung abgeschieden, dann durch Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) oder durch Destillation das Zink vom Silber getrennt und das rückständige Silber durch Feinbrennen vollends gereinigt.

Aus blei- und kupferarmen Erzen wird an einigen Orten das Silber durch Quecksilber ausgezogen (Amalgamationsprocess) und dieses nachher davon ab-

destillirt. Die schwefelsilberhaltigen Erze werden zu diesem Zwecke mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch schliesslich Chlorsilber entsteht, und darauf die Masse mit Wasser, Eisen und Quecksilber bewegt, wobei das Chlorsilber reducirt und das Metall vom Quecksilber ausgezogen wird. Das vom überschüssigen Quecksilber durch Auspressen befreite Amalgam wird destillirt und das zurückbleibende Rohsilber dann gereinigt. In neuerer Zeit hat man auch versucht, das Quecksilber zu umgehen und heisse Kochsalzlösung (Augustin'scher Extractionsprocess) oder auch unterschwefeligsaures Natron zum Ausziehen des Chlorsilbers anzuwenden. Aus der chlorsilberhaltigen Flüssigkeit wird dann das Silber mittelst metallischen Kupfers abgeschieden. Amalgamationsprocess.

Das gemünzte, sowie das zu Bijouterie- und anderen Gegenständen verarbeitete Silber ist kein reines, sondern (abgesehen von Spuren anderweitiger Metalle) mit Kupfer legirtes Silber, wodurch letzteres eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung erlangt. Der Gehalt solchen Silbers wurde früher nach Loth und Grän oder nach Grän allein angegeben, und zwar wieviel davon in einer Mark enthalten waren. Eine Mark war gleich 16 Loth (alten Gewichts) und 1 Loth = 18 Grän, die Mark folglich = 288 Grän. Die alten Thaler waren 12löthig, d. h. sie enthielten auf 12 Loth Silber 4 Loth Kupfer. Ein Thaler, welcher 1,5238 Loth (alten Gewichts) oder $365\frac{3}{4}$ Grane (Medicinalgewicht) wog, enthielt hiernach $1\frac{1}{7}$ Loth Feinsilber; die kleineren Münzen hatten einen geringern Gehalt. In 30 neuen Thalern oder 90 Markstücken ist 1 Zollpfund (= 500 Grm.) reines Silber und $3\frac{1}{3}$ Zollloth (= $55\frac{1}{2}$ Grm.) Kupfer, in einem neuen Thaler somit $^{500}/_{30}$ = $16\frac{2}{3}$ Gramm Silber und 1,85 Gramm Kupfer enthalten. Ein gleiches Verhältniss waltet bei dem französischen Silbergelde. 1 Francstück wiegt 5 Grm., 100 daher 500 Grm. = 450 Grm. Silber. — Zu Silbergeschirren wird an verschiedenen Orten Silber von verschiedener Löthigkeit verarbeitet, in Berlin 12löthiges, in Augsburg, Nürnberg, Wien 13löthiges, in Schweden verarbeitet man das Silber in der Regel zu 13 Loth $4\frac{1}{2}$ Grän, in Paris zu 14 Loth $10\frac{4}{5}$ Grän. Zwölf- und dreizehnlöthiges Silber giebt, mit Luft und sauren Speisen längere Zeit in Berührung, Kupfer an diese ab, daher Löffel, aus solchem Silber verfertigt, in dieser Beziehung keinen Vorzug vor neusilbernen haben und beim Gebrauche eben dieselbe Vorsicht erfordern. Es beruht auch auf dieser Abgabe von Kupfer das sogenannte Weisssieden der Silbermünzen und Silbergeräthe mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz. Der Silbergehalt des legirten Silbers wird gegenwärtig fast allgemein durch einen Bruch bezeichnet, dessen Zähler den Silbergehalt in 1000 Th. von der Legirung angiebt. — Den Feingehalt des legirten Silbers ermittelt man entweder auf trockenem Wege durch das Abtreiben einer gewogenen Menge ($\frac{1}{4}$ Loth = 1 Probircentner) mit silberfreiem Blei, auf einer kleinen Kapelle aus Knochenasche, in der Muffel, oder auf nassem Wege dadurch, dass man aus der Auflösung einer bestimmten Menge des Silbers mittelst einer Auflösung von Chlornatrium das Silber als Chlorsilber ausfällt, sammelt, aussüsst, trocknet, schmilzt und wägt. Das Chlorsilber ($AgCl$ = 143,5) enthält in 143,5 Gewichtsth. 108 Silber, folglich $\frac{143,5}{108} = 1,328$ als Divisor jedweder Menge Chlorsilbers, um die entsprechende Silbermenge zu ermitteln. Man bedient sich wohl auch zur Ausfällung des Silbers einer Auflösung von Chlornatrium von bestimmtem Gehalt und berechnet aus der verbrauchten Menge die vorhanden gewesene Menge reinen Silbers. 1 Aeq. Chlornatrium = 58,7 entspricht genau 1 Aeq. Silber = 108. Von einer Kochsalzlösung, worin auf 1000 Gewichtsth. genau 5,435 Gewichtsth. oder auf 1000 K.-C. (= 1 Liter) 5,435 Grm. Kochsalz enthalten sind, entsprechen somit 100 Gewichtsth. 1 Gewichtsth. und in letzterem Falle 100 K.-C. einem Gramm Silber, denn

Zusammensetzung des gemünzten und Bijouteriesilbers.

Feingehalt des verarbeiteten Silbers.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

$$58,7 : 108 = 0,5435 : 1.$$

§ 420. Chemisch reines Silber wird gewöhnlich durch Reduction von Chlorsilber, welches so leicht sich vollkommen rein gewinnen lässt,

oder auch unmittelbar durch Ausfällung der kupferhaltigen salpetersauren Silberlösung mittelst Eisenvitriols dargestellt.

1. Die Reduction des Chlorsilbers kann sowohl auf trockenem (a), als auch auf nassem Wege (b) ausgeführt werden.

Chemisch reines Silber aus Chlorsilber.

a. Kleinere Mengen von Chlorsilber, wie sie z. B. bei chemischen Analysen erhalten werden, vermischt man mit dem Gewichte nach reichlich $\frac{1}{3}$ verwitterten oxalsauren Ammons und trägt das Gemenge portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Kohlensäure und Chlorammonium entweichen und reines Silber bleibt zurück.

Reduction von Chlorsilber auf trockenem Wege,

Bei grösseren Mengen erhitzt man einen hessischen Tiegel bis zum Glühen und trägt mittelst eines eisernen Löffels portionenweise eine Mischung aus 5 Th. Chlorsilber und ebensoviel reinem Salpeter und 1 Th. Kohlenpulver ein, wobei man nach jedesmaligem Eintragen den Tiegel bedeckt und die Verpuffung abwartet, bevor man die nächste Portion folgen lässt. Es bleibt reines Silber und Chlorkalium zurück. Oder man mischt das Chlorsilber mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts wasserleeren kohlensauren Natrons, füllt das Gemenge in ein Arzneiglas, umgiebt dieses in einem hessischen Tiegel mit Sand und erhitzt allmälig bis zum Glühen. Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleibt Silber im fein zertheilten Zustande zurück.

auf nassem Wege.

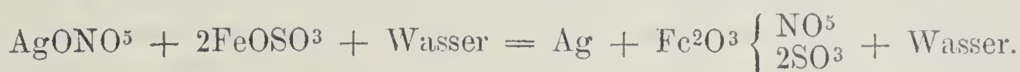
b. Man überbindet einen an beiden Enden offenen Glascylinder, z. B. einen kurzen Lampencylinder, an einem Ende mit Thierblase, bringt in denselben das noch feuchte Chlorsilber ein, senkt ihn bis zur Hälfte seiner Höhe, ohne dass er aufsitzt, in ein anderes Gefäss, welches sehr verdünnte (1 : 60) Schwefelsäure enthält, füllt den Cylinder bis zur gleichen Höhe wie ausserhalb mit derselben Schwefelsäure und lässt nun in das Chlorsilber das Ende eines Silberdrahts tauchen, der an dem andern Ende mit einer Zinkstange verbunden ist, welche in die äussere Flüssigkeit reicht. Vom Silberdraht aus schreitet die Reduction nach und nach durch das Chlorsilber fort (Fr. Mohr). Oder es wird das Chlorsilber in eine Schaale von Silber, Platin oder Kupfer gethan, welche auf der äussern Seite mit Wachs überzogen ist, so dass nur in der Mitte des Bodens, je nach der Grösse der Schaale, eine runde Fläche von 1—2 Zoll Durchmesser vom Wachs frei bleibt. Auf den Boden einer grössern irdenen Schaale legt man eine Scheibe von amalgamirten Zink, stellt auf diese die Schaale mit dem Chlorsilber und giesst mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser in die äussere und innere Schaale, so dass letztere in die Flüssigkeit versenkt ist. Die Zersetzung beginnt sogleich und schreitet vom Rande nach der Mitte zu fort (Brunner). Das fein zertheilte reducirte Silber wird in dem einen und dem andern Falle, sobald die Zersetzung vollendet, auf ein Filter gebracht, durch wiederholtes Uebergiessen mit destillirtem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet.

Eine weitere Reductionsweise des Chlorsilbers auf nassem Wege ist noch folgende: man übergiesst in einer Porcellanschaale frisch gefälltes und wohl ausgesüsstes Chlorsilber mit einer hinreichenden Menge einer Auflösung von 1 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 3 Th. Wasser, fügt ein dem Gewichte des Chlorsilbers ungefähr gleiches Quantum Stärkezucker hinzu und erhitzt dann das Ganze einige Minuten lang zum Sieden. Das Silber wird in Gestalt eines zarten grauen Pulvers abgeschieden, welches ausgewaschen, getrocknet und in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geglüht wird, wobei es die Gestalt einer lockeren, zusammenhängenden, mattweiss aussehenden, schwammigen Masse annimmt. — Endlich ist auch neuerdings eine Auflösung von Kupferchlorür in Salmiakgeist als ein kräftiges Reductionsmittel des Chlorsilbers von E. Millon und A. Commaille empfohlen worden; es entsteht Kupferchlorid, und sehr reines metallisches Silber wird abgeschieden.

Gewinnung reinen Silbers mittelst Eisenvitriols.

2. Die Reduction mittelst Eisenvitriols wird folgendermaassen ausgeführt. Das kupferhaltige Silber wird in officineller reiner Salpetersäure von 25 % Säuregehalt gelöst, wobei auf 1 Th. Silber je nach dessen Kupfergehalt 3—$3\frac{1}{2}$ Th. Säure genommen werden. Die Lösung wird in einer Porcellanschaale zur Trockene verdunstet, der Rückstand dann in der 10fachen Menge reinen

Wassers gelöst, die Lösung mit ein wenig Schwefelsäure versetzt, um etwa vorhandenes Blei als schwefelsaures Bleioxyd auszufällen, absetzen gelassen, abgegossen, das letzte filtrirt und die gesammte Flüssigkeit schliesslich in eine stark verdünnte Lösung von frisch bereitetem Eisenvitriol (auf 3 Th. rohes Silber 14—16 Th. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul oder die *ex tempore* durch Digestion von 5—6 Th. englischer Schwefelsäure, welche mit der 6fachen Menge Wasser verdünnt worden, mit 3½—4 Th. Eisenfeile bereitete entsprechende Menge einer Lösung desselben) eingegossen und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Das Silber scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen metallischen Pulvers ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, wäscht den Bodensatz wiederholt zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction aus und lässt dann trocken werden. — Der Vorgang bei dieser Reduction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$AgONO^5 + 2FeOSO^3 + \text{Wasser} = Ag + Fe^2O^3 \left\{ \begin{matrix} NO^5 \\ 2SO^3 \end{matrix} \right. + \text{Wasser}.$$

Die das Silber begleitenden unedlen Metalle bleiben in der eisenhaltigen Flüssigkeit zurück. Die Reduction des Silbers ist allerdings nicht ganz vollständig, die Menge des in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Silbers ist aber wegen des grossen Ueberschusses an Eisenvitriol unbedeutend. Indem man die gesammten Flüssigkeiten nachträglich mit etwas Salzsäure versetzt, kann es als Chlorsilber ausgefällt, und dieses späterhin, wenn es sich angehäuft hat, auf trockenem oder auf nassem Wege in reines Silber verwandelt werden.

**Eigenschaften des reinen Silbers.**

§ 421. Silber ist das weisseste Metall und der glänzendsten Politur fähig. Es reflectirt mehr Licht und Wärme als irgend ein anderer Körper und strahlt daher auch weniger aus, so dass, wenn man die Hand in den Brennpunkt einer inwendig gut polirten Silberschaale hält, welche stark erwärmt wird, man ein Gefühl von Kälte wahrnimmt, weil die Wärmemenge, welche die warme Hand gegen die Silberfläche nach den kältern Gegenden des Raumes, worin man den Versuch anstellt, ausstrahlt, grösser ist als die Wärmemenge, welche sie von der erhitzten Silberfläche empfängt. Aus demselben Grunde schmilzt, wenn man Platin und gut polirtes Silber neben einander im Focus eines Brennspiegels erhitzt, das Platina eher als das Silber. Das Silber hat ein spec. Gew. = 10,5, ist härter als Gold, weicher als Kupfer und nach dem Golde das dehnbarste Metall; man kann es so fein ausziehen, dass ein Draht von 400 Fuss Länge nur einen Gran wiegt, und zu Blättchen von $^1/_{100000}$ Zoll Dicke (*Argentum foliatum*) ausschlagen. Es schmilzt leichter als Kupfer, bei ungefähr $1000^0$, und zeigt im flüssigen Zustande die Eigenthümlichkeit, Sauerstoffgas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht und die Erscheinung des Spratzens veranlasst. Eine chemische Verbindung findet aber weder in trockener, noch in feuchter Luft, ebenso auch nicht bei gleichzeitiger Berührung mit Säuren statt. Dagegen zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur die mässig concentrirte Salpetersäure (von sehr concentrirter wird es nicht angegriffen) und in der Hitze auch die concentrirte Schwefelsäure, die erstere unter Auftreten von salpetriger Säure und Stickoxyd, die letztere unter Bildung von schwefeliger Säure. In beiden Fällen entsteht ein Silberoxydsalz, welches in Wasser löslich ist. Gold, wenn es in geringer Menge in dem Silber vorhanden, bleibt zurück. Es beruht hierauf das sogenannte Affiniren des Silbers. In einer Auflösung von Chromsäure bedeckt sich blankes Silber augenblicklich mit einem purpurrothen Ueberzuge von zweifach-chromsaurem Silberoxyd.

Man kann, wie zuerst Runge vorgeschlagen, dieses Verhalten benutzen, um ächtes Silber von unächtem, ächte Versilberung von unächter schnell zu unterscheiden, und wendet zu solchem Zwecke eine Lösung von 1½ Th. rothem chromsauren Kali in 16 Th. Wasser und 2 Th. reiner conc. Schwefelsäure, womit man den fraglichen Gegenstand betupft, an. Es entsteht sofort ein purpurrother Fleck. Aehnlich wirkt eine gesättigte Lösung von rothem chromsauren Kali in officineller reiner Salpetersäure.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber nur oberflächlich an. Iodwasserstoffsäure dagegen greift es viel stärker an, besonders in der Wärme; es entweicht Wasserstoffgas, Iodsilber geht in die Säure über und fällt beim Erkalten aus. Einigermaassen ähnlich wirkt eine erwärmte concentrirte Lösung von Iodkalium, daher auch letzteres nicht in silbernen Gefässen behandelt werden darf. Luftfreier Schwefelwasserstoff lässt blankes Silber unverändert, bei gleichzeitiger Anwesenheit feuchter Luft läuft es dagegen dunkel an durch Bildung einer dünnen Schicht von Schwefelsilber. — Säurefreie und salpetersaure Alkalien in Silbergefässen geschmolzen, veranlassen keine Oxydation des Metalls, daher für solche Zwecke der Vorzug des Silbers vor dem Platin.

## Silber und Sauerstoff.

Silbersauerstoffverbindungen.

§ 422. Auf nassem Wege lassen sich drei verschiedene Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff darstellen, nämlich Silberoxydul, $Ag^2O$ ($O = 8$) oder $Ag^4O$ ($O = 16$), Silberoxyd, $AgO$ oder $Ag^2O$ (Fällung von Höllensteinlösung durch Kali- oder Natronlauge vgl. u.), und Silberhyperoxyd, $AgO^2$ oder $Ag^2O^2$. Das Silberoxyd ist eine starke Base, welche mit den Säuren die vollkommen neutralen Silbersauerstoffsalze (*Sales argentici*) erzeugt.

Silberoxydsalze.

Die Silberoxydsalze sind bei farbloser Säure meist farblos (Ausnahmen sind das dreibasisch-phosphorsaure, das arsenigsaure und arsensaure Salz). Sie sind in Wasser sehr löslich (das salpetersaure) oder wenig (das schwefelsaure und essigsaure) oder nicht löslich (das phosphorsaure, das kleesaure, das kohlensaure). Die löslichen röthen nicht Lackmus, schmecken sehr metallisch, wirken giftig. Die unlöslichen sind mehrentheils in Salpetersäure (Ausnahmen bieten z. B. das iodsaure und bromsaure Silberoxyd dar), Ammoniak und aufgelöstem unterschwefeligsaurem Natron löslich. Die Haloidsalze (Chlor-, Brom- und Iodsilber) sind in Wasser und Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron (daher die Wichtigkeit dieses letzteren für die Photographie und Phototypie) und mit Ausnahme des Iodsilbers in Ammoniak löslich. Die Sauerstoffsalze verlieren nur bei starkem und anhaltendem Glühen die Säure, wenn diese selbst nicht feuerbeständig ist, und lassen Silber zurück; ist die Säure weder flüchtig, noch durch Hitze zersetzbar, so erleiden sie keine Zersetzung, so das phosphorsaure Silberoxyd. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, geben sie ein Silberkorn. Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen fällen aus der Lösung der Silbersalze das Silber metallisch nieder, ebenso Eisen- und Kupferoxydulsalze, ferner Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff. — Kaustische fixe Alkalien scheiden Silberoxyd ab in Gestalt eines braunen, beim Erhitzen des Gemisches schwarz werdenden Niederschlages, welche Farbenveränderung jedoch von keiner Veränderung in der Zusammensetzung begleitet ist, denn auch der braune Niederschlag ist wasserfrei, doch hält derselbe sehr hartnäckig Kali zurück, wovon es nur durch lang fortgesetztes Auswaschen befreiet werden kann. Der braune Niederschlag nimmt auch im Sonnenlichte eine schwarze Farbe an, hier jedoch in Folge theilweiser Reduction zu Oxydul. Ammoniak bringt in der Silber-

oxydlösung nur dann einen braunen Niederschlag hervor, wenn die Silbersalzlösung vollkommen neutral ist; der Niederschlag ist in einem Uebermaasse von Salmiakgeist sehr löslich. Hat man zur Wiederauflösung des Niederschlages nicht allzuviel Ammoniak angewandt, so verursacht Kali in der ammoniakalischen Lösung einen Niederschlag, welcher im hohen Grade explosive Eigenschaften besitzt, und unter dem Namen Berthollet's Knallsilber bekannt ist. Die Handhabung dieses Körpers, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, erfordert die grösste Vorsicht. Hat man zu einer Silberoxydlösung nur gerade soviel Ammoniak zugefügt, als zur Auflösung des anfangs entstandenen braunen Niederschlages erforderlich, und fügt dann tropfenweis von einer Eisenoxydulsalzlösung hinzu, so entsteht alsbald ein schwarzer Niederschlag von ausserordentlich grossem Färbungsvermögen, welcher eine Verbindung von Eisenoxyd mit Silberoxydul ist. Aehnlich verhalten sich Manganoxydulsalze. — Kohlensaurer Baryt fällt die Silberoxydlösung weder in der Kälte noch in der Wärme, wohl aber geschieht dies durch Magnesia, und zwar sowohl durch gebrannte, als auch durch die gewöhnliche weisse Magnesia. — Schwefelwasserstoff bringt in den sauren, alkalischen und neutralen Silberlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber hervor, welches durch erwärmte, mässig concentrirte Salpetersäure, unter Ausscheidung von Schwefel, oxydirt und gelöst wird, was mit dem ähnlichen Quecksilberniederschlag nicht der Fall ist. Eine ähnliche Umwandelung in Schwefelsilber erleiden auch die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, wenn sie, in Wasser vertheilt, mit einem Uebermaass von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium anhaltend digerirt werden. In Lösungen von aetzenden Alkalien ist Schwefelsilber nicht löslich, von Cyankaliumlösung wird es nur in geringer Menge gelöst, besonders wenn letztere in grossem Ueberschusse angewandt wird. — Chlorwasserstoff in verdünnter Lösung und aufgelöste Chlormetalle bewirken in der Lösung der Silberoxydsalze auch bei grösster Verdünnung eine weisse Trübung und einen weissen käsigen Niederschlag, Chlorsilber, welcher in Wasser und Salpetersäure, ebenso in verdünnten Lösungen von Chloralkalimetallen unlöslich und hierdurch für Silber charakteristisch ist, und dieses Metall von allen andern Metallen unterscheidet, mit Ausnahme des Bleies, bei nicht allzu verdünnter Lösung, und des Quecksilbers, wenn es als Oxydul in der Lösung sich befindet. Der Chlorsilberniederschlag ist aber in Ammoniak leicht löslich, und hierdurch auch vom Chlorbleiniederschlag und vom Quecksilberchlorürniederschlag leicht zu unterscheiden (vgl. § 433). Das Chlorsilber ist, wie schon erwähnt, auch in einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, ebenso in Cyankalium reichlich löslich. — Iodwasserstoff und in Wasser gelöste Iodmetalle fällen die Silberoxydlösung ebenfalls; der Niederschlag, Iodsilber, ist weiss mit einem starken Stich ins Gelbliche, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich; doch wird in letzterem Falle die gelbliche Farbe rein weiss, indem weisses ammoniakalisches Iodsilber entsteht (vgl. § 429). Bromwasserstoff und Bromalkalimetalle verhalten sich einigermaassen ähnlich (vgl. § 428). — Cyanwasserstoff veranlasst in der Silberoxydsalzlösung einen weissen Niederschlag von Cyansilber, welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak, in Kaliflüssigkeit und Cyankaliumlösung zu Cyansilberalkalimetall löslich ist. Säuren bringen in solcher Lösung einen weissen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag hervor (vgl. § 430).

Berthollet's Knallsilber.

Als Arzneimittel dient fast ausschliesslich

## Salpetersaures Silberoxyd.



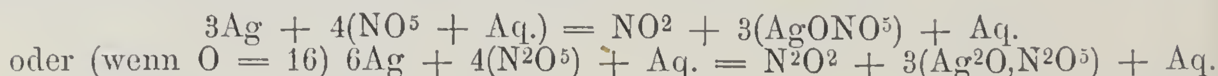
$AgONO^5 = 170$ oder $Ag^2O,N^2O^5$ oder $(NO^3)^2Ag^2 = 340$.

(*Argentum nitricum. Nitras argenticus. Nitrum lunare.* Silbersalpeter.)

§ 423. Vier Theile Silber werden in einer Porcellanmensur, oder einer mehr tiefen als weiten Porcellanschaale, welche von der aufzunehmenden Flüssigkeit nur zur Hälfte oder darunter angefüllt wird, mit 11—12 Th. reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. übergossen und die Mensur oder Schaale mit einer passenden

Silber und Salpetersäure.

Glas- oder Porcellanschaale, mit der convexen Seite nach unten lose bedeckt auf warmen Sand hingestellt. Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches durch Aufnahme von Sauerstoff aus der den leeren Theil des Gefässes erfüllenden atmosphärischen Luft in rothe salpeterigsaure Dämpfe übergeht, wird das Silber zu salpetersaurem Silberoxyd gelöst, nämlich (wenn O = 8):



$$3Ag + 4(NO^5 + Aq.) = NO^2 + 3(AgONO^5) + Aq.$$

oder (wenn O = 16) $6Ag + 4(N^2O^5) + Aq. = N^2O^2 + 3(Ag^2O,N^2O^5) + Aq.$

Doch wird auch ein Theil der Säure nur bis zu salpeteriger Säure desoxydirt, welche, in der Flüssigkeit zum Theil gelöst bleibend, derselben eine blaugrüne Farbe ertheilt, welche aber beim Erwärmen verschwindet (Unterschied von einer durch Kupfergehalt bewirkten blauen Färbung). Hat man Brandsilber angewandt, so bleiben gewöhnlich einige schwarze Flocken ungelöst zurück, welche Schwefelsilber sind; der geringe Kupfergehalt des Brandsilbers geht in die Lösung über. Man giesst diese, ohne sie vorher zu filtriren, in eine mehr tiefe als weite Porcellanschaale über, stellt dieselbe in das Sandbad und lässt zur Trockne verdunsten. Wenn die Salzmasse vollständig trocken geworden, senkt man die Schaale so tief, als es angeht, in das Sandbad, umgiebt dieselbe bis einen Zoll und darüber über dem Niveau des Salzes mit Sand, stürzt eine zweite flachere Porcellanschaale, deren Rand über den Rand der untern Schaale herausragt, darüber und erhitzt weiter. Das Salz kommt in feurig-flüssigen Fluss und wird so lange darin erhalten, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe von der oberen Flüssigkeit in einem Probirkelche mit verdünntem Salmiakgeiste zusammengebracht, nicht die geringste blaue Färbung zeigt. Bei Anwendung von Brandsilber, dessen Kupfergehalt nur wenig beträgt, ist dieser Zeitpunkt auch bei 1½—2 Pfund Silber sehr bald erreicht. Bei Anwendung von kupferreicherem gemünzten Silber dagegen erfordert die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kupfersalzes eine längere Zeit. Bei grösseren Mengen wird die Schmelzung am besten über freiem Feuer vorgenommen und dazu eine kesselförmige Schaale von ächtem Porcellan benutzt, welche der Sicherheit halber mit einem Drahtnetze umkleidet ist. Kleinere Mengen von 60—100 Grm. werden über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge behandelt. Die Zersetzung des Kupfersalzes ist vollendet, sobald die durch abgeschiedenes Kupferoxyd durch und durch schwarz gewordene Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fliesst, und eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche beim Zusatze von Salmiakgeist vollkommen klar und farblos bleibt.

Bereitung von krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd.

Man nimmt nun die Schaale vorsichtig vom Feuer hinweg und stellt sie in etwas geneigter Lage auf etwas erwärmten Sand zum Erkalten bei Seite. Sobald dieses geschehen, stürzt man die Schaale auf einen Bogen reinen Papiers um, bewirkt durch vorsichtiges Auffallenlassen die Lostrennung des erstarrten Salzkuchens, übergiesst denselben in einem passenden Porcellantopfe mit doppelt soviel destillirtem Wasser und befördert durch zuweiliges Umrühren mit einem Porcellanspatel die Auflösung. (Die Schaale, worin die Schmelzung vorgenommen worden, wird nachträglich zwar noch mit Wasser abgespült, um das an den oberen Wandungen haften gebliebene Salz aufzunehmen, die Flüssigkeit aber, welche sehr leicht noch kupferhaltig sein kann, nicht der ersteren, sondern später der weiter unten erwähnten Mutterlauge zugefügt.) Die gewonnene Lösung wird nun durch weisses Fliesspapier, welches man vorher zunächst mit destillirtem Wasser, wozu etwas reine Salpetersäure zugesetzt worden, und dann mit reinem destillirten Wasser ausgesüsst hat, filtrirt; die Schaale und das Filter werden zuletzt mit Wasser nachgespült und das Filtrat endlich in dieselbe Schaale zurückgegeben, bis nahe zur beginnenden Bildung einer Salzhaut verdunstet und darauf zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die Krystalle werden in einem Glastrichter gut abtropfen gelassen, getrocknet und aufbewahrt. Die Mutterlauge wird zunächst auf etwaigen Kupfergehalt geprüft, indem man ein wenig davon in einem Reagircylinder mit Salmiakgeist versetzt. Zeigt sich nicht die geringste blaue oder bläuliche Färbung, so ist kein Kupfer vorhanden, gegenfalls ist aber solches gegenwärtig und es muss zunächst entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird ein verhältnissmässiger Theil von der Silberlösung in einen Kolben mit flachem Boden abgegossen, mit Wasser

verdünnt, mit einer Auflösung von reinem ätzenden oder kohlensauren Natron ausgefällt, und der durch Abgiessen, wiederholtes Uebergiessen mit destillirtem Wasser, Absetzen lassen u. s. w. wohl ausgesüsste Niederschlag der übrigen mit Wasser zuvor verdünnten kupferhaltigen Silberlösung zugefügt und damit unter öfterem Umrühren heiss digerirt. Man filtrirt hierauf durch dasselbe bereits benutzte Filter, lässt zur Trockne verdunsten, erhitzt die trockene Salzmasse endlich bis zum Schmelzen und lässt erkalten. Die erkaltete Masse löst sich leicht von der Schaale ab, wenn man diese über einen Bogen weissen Schreibpapiers umstürzt und einige Male behutsam auffallen lässt; sie wird zur Bereitung von Höllenstein verwandt. Bedarf man des krystallisirten Salzes nicht, so lässt man die gesammte Lösung sogleich bis zur Trockene verdunsten, nachdem man dieselbe natürlicher Weise zuvor auf Kupfergehalt geprüft, und, wenn solches vorhanden war, in der erwähnten Weise davon befreit hat.

Erklärung der vorstehenden Entkupferung einer kupferhaltigen Silberlösung.

Die im Vorhergehenden angegebene Methode, aus kupferoxydhaltigen Silbersalzlösungen das Kupfer zu entfernen, beruht darauf, dass, im umgekehrten Verhältniss zur Oxydirbarkeit beider Metalle, das Silberoxyd eine stärkere Basis ist als Kupferoxyd, es somit letzteres auf nassem Wege aus seiner Verbindung mit Säuren abscheidet und an dessen Stelle tritt, und zwar sowohl wenn es als reines Oxyd, als auch wenn es als kohlensaures Oxyd mit dessen Lösung erwärmt wird. Bei Anwendung von säurefreiem Oxyde geht übrigens die Abscheidung des Kupfers schneller vor sich, als bei Anwendung von kohlensaurem. Reines kohlensaures Natron ist aber leichter zu erlangen als reines Aetznatron. Um aber zu wissen, wieviel von der Silberlösung ausgefällt werden muss, um mittelst des dadurch gewonnenen (kupferoxydhaltigen) Silberniederschlages alles Kupferoxyd aus der übrigen Silbersalzlösung auszufällen, ist es natürlicher Weise nothwendig, deren Kupferoxydgehalt zu kennen, denn auf 1 Aeq. Kupferoxyd = 40 ist auch genau 1 Aeq. Silberoxyd = 116, also sehr nahe das Dreifache erforderlich. Im Brandsilber beträgt der Kupfergehalt höchstens 1 Proc., nun verhalten sich aber 32 (Aeq. des Kupfers) zu 108 (Aeq. des Silbers) wie 1 zu 3,4. Man wird also 3,4 Proc. von der Silberlösung (welche aber von aller überschüssigen Salpetersäure frei sein muss, was eben durch vorgängiges Eintrocknen und Schmelzen erreicht wird) auszufällen haben, um mittelst des dadurch erzeugten Silberoxydniederschlages alles vorhandene übrige Kupferoxyd zu entfernen. Dieser aliquote Theil wird noch viel weniger betragen können, wenn vorher durch längeres Erhitzen dieser Kupfergehalt noch bedeutend vermindert worden ist, was darauf beruht, dass bei der Temperatur, welche zur Schmelzung des salpetersauren Silberoxyds ausreicht, nichts von diesem letzteren zersetzt wird, alles salpetersaure Kupferoxyd aber allmälig in Kupferoxyd, salpeterige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Anders ist es allerdings, wenn conventionsmässig gemünztes Silber zur Auflösung verwandt worden. Dieses enthält $^1/_{16}$ Kupfer, also mindestens 10mal mehr als Brandsilber. Es muss daher das Schmelzen viel längere Zeit unterhalten, auch eine zeitweilige Prüfung der schmelzenden Masse auf Kupfer mehrmals wiederholt werden, was bei grösseren Mengen lästig ist, oder es muss von vornherein der dritte Theil der gesammten Auflösung der nur kurze Zeit im Schmelzen erhaltenen Masse mit Natron ausgefällt und der wohl ausgewaschene Niederschlag zur Entkupferung der übrigen Zweidrittel verwandt werden. Weil nun aber hier möglicher Weise in dem ausgefällten Kupferoxyd Silberoxyd zurückbleiben kann, in dem Falle nämlich, dass man eine übermässige Menge von der Silberlösung ausgefällt hätte, so muss man, um dieses nicht zu verlieren, das ausgefällte Kupferoxyd mit Salzsäure in geringem Ueberschusse digeriren, wodurch es aufgelöst wird, das beigemengte Silberoxyd aber als Chlorsilber zurückbleibt. Bei noch kupferreicherem Silber ist es aber in pharmaceutischen Laboratorien jedenfalls zweckmässiger, das Silber aus der kupferreichen Lösung mittelst Eisenvitriols (vgl. S. 774) als reines Silber auszufällen, dessen Ueberführung in reines salpetersaures Silberoxyd natürlicher Weise keine weitere Schwierigkeit darbietet.

Ausbeute an salpetersaurem Silberoxyd.

Behufs der Bereitung von Höllenstein wird das geschmolzene und in Stücke zerschlagene Salz in einer kleinen Porcellanmensur mit Henkel und Ausguss portionweise über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen, wobei man zu jeder Portion vor dem Erhitzen ein wenig reine Salpetersäure zusetzen kann, um etwa vorhandenes, während des längeren Schmelzen entstandenes salpeterigsaures Salz oder hinzugekommene organische Staubtheilchen zu zerstören, und, wenn das Salz ruhig fliesst, in die bereit stehende Lapisform aus polirtem Eisen (S. 480 Fig. 112) ausgegossen. — 10 Gewichtsth. reines Silber liefern, unvermeidliche kleine Verluste eingerechnet, mindestens $15^1/_2$ Gewichtsth. geschmol-

zenes salpetersaures Silberoxyd; ein neuer Thaler, 16,66 Grm. reines Silber enthaltend, liefert somit 26¼ Grm. und erfordert nahehin 64 Grm. officinelle Salpetersäure zur Oxydation und Auflösung.

Dessen Eigenschaften.

§ 424. Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd (*Argentum nitricum crystallisatum*) bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle (2- und 2-gliedrig), das geschmolzene (*Argentum nitricum fusum*), gewöhnlich Höllenstein (*Lapis infernalis*) genannt, stellt farblose, federkieldicke Cylinder dar, welche auf dem Bruche krystallinisch sind, am Licht allmälig mehr oder weniger grau werden in Folge oberflächlicher Reduction von Silber. Diese ist aber immer nur sehr unbedeutend und auf die medicinische, sowie auf die technische Anwendung des Höllensteins ohne Einfluss. Das krystallisirte und das geschmolzene Salz sind beide wasserleer und in der Zusammensetzung identisch. Es enthält in 100 Th. 68,23 Silberoxyd (63,53 Silber) und 31,77 Salpetersäure. Es ist in gleichviel kalten, in viel weniger heissen Wassers, auch in Weingeist und Aether löslich; in Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. ist es ganz unlöslich, worauf auch eine von R. Palm angegebene Methode, aus kupferhaltigem Silber ein kupferfreies Salz zu gewinnen, sich gründet (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. IX, S. 385). — Die wässerige Lösung, wenn sie mittelst geschmolzenen Salzes bereitet worden, ist vollkommen neutral, kann aber, wenn die Schmelzung allzulang fortgesetzt wurde, leicht Spuren von salpetrigsaurem Salze enthalten*), wird am Lichte nicht verändert, ausser wenn das Wasser organische Theile aufgelöst enthält. In solchem Falle färbt sich die Lösung am Licht allmälig violett und setzt endlich schwarze Flocken von reducirtem Silber ab. Es ist überhaupt eine Eigenthümlichkeit der Silbersalze und des salpetersauren Silberoxyds insbesondere, durch Berührung mit organischen Stoffen leicht reducirt zu werden und diese letzteren grau oder schwarz zu färben.**)

*) Um solche Beimengung, welche besonders bei der Verwendung des Höllensteins in der Photographie nachtheilig ist, nöthigenfalls zu erkennen, löst man etwas von dem Präparate in reinem Wasser auf, fällt mit einer Lösung von Chlorkalium das Silber aus und prüft das Filtrat mit schwefelsäurehaltigem Stärkekleister, zu welchem vorgängig ein wenig von einer Lösung von reinem Iodkalium zugesetzt worden — bei Anwesenheit von auch nur sehr kleiner Spur von salpetriger Säure färbt sich die Mischung violett.

Anwendung zum Zeichnen der Zeuge.

**) Es beruht hierauf die Anwendung der Höllensteinlösung zum Zeichnen der Wäsche, nachdem das Zeug vorher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt und wieder getrocknet worden ist. Will man recht schnell eine grosse Anzahl von Stücken zeichnen, so lässt man den Namen in Holz schneiden, dickt das salpetersaure Silberoxyd mit einer Gummiauflösug so stark ein, dass man eine klebrige Masse erhält, die man auf einer Unterlage ausbreitet; den Holzschnitt drückt man zuerst auf diese Masse, so dass von ihr etwas daran kleben bleibt, und nachher auf eine mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Gummi getränkte Stelle des Zeuges, nachdem diese trocken geworden ist. Zwischen den Fasern des Zeuges wird nun kohlensaures Silberoxyd abgeschieden und dieses durch das Licht zerlegt. Der Name ist nun ohne das Zeug selbst zu zerstören sehr schwierig zu entfernen. Am besten gelingt es noch durch abwechselndes Behandeln mit Chlorwasser und Aetzammoniakflüssigkeit. Die Anwendung einer Lösung von Cyankalium zu gleichem Zwecke ist wegen der grossen Giftigkeit des Mittels nicht anzurathen.

Mit einem Theil des lebenden thierischen Organismus in Berührung gebracht, zerstört es diesen schnell und tödtet ihn, ohne jedoch weiter in die Säftemasse einzudringen, daher die Anwendung in Form von Stängelchen, um das wuchernde Fleisch betupfen zu können, ohne die gesunden Theile zu berühren, und ebenso auch in sehr verdünnter Lösung bei Brand-

wunden. Innerlich ist es ein sehr starkes und, in grösseren Dosen, giftiges Arzneimittel. Die Personen, welche es längere Zeit gebraucht haben, erscheinen auf der ganzen Oberfläche des Körpers, welche vom Lichte hat getroffen werden können, bläulich, indem diese vom Silber herrührende Ablagerung an derselben Stelle geschieht, wo das Pigment bei den Negern sich ablagert, nämlich im *Rete Malpighii*.

---

Erkennung des salpetersauren Silberoxyds.

Das salpetersaure Silberoxyd ist als solches und bezüglich seiner Reinheit sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege leicht erkenntlich. Trocken auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, stösst gelbe Dämpfe aus, veranlasst mit der glühenden Kohle in Berührung Funkensprühen und hinterlässt endlich einen Ueberzug von reinem Silber, welches bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korn zusammenfliesst. Wird die Stelle der Kohle, wo die Erhitzung stattgefunden, mit einem Streifen feuchten Curcumapapiers berührt, so darf, bei Abwesenheit von Salpeter im Höllenstein, dieses nicht gebräunt werden. — Mit wenig Wasser übergossen, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, welche durch Salmiakgeist nicht gebläut, durch starken Weingeist nicht getrübt, aber durch Chlorwasserstoffsäure auch bei grösster Verdünnung in weissen käsigen Flocken gefällt wird. — In Betreff einer näheren sowohl qualitativen als auch quantitativen Prüfung eines käuflichen Präparats, ebenso eines käuflichen salpeterhaltigen (*Argentum nitricum c. Kali nitrico* Ph. Germ.) vgl. Erkennung und Prüfung der von der Deutschen Reichspharmakopöe aufgenommenen chemischen Präparate etc. 1873, S. 85.

---

Knallsilber.

§ 425. Wird Untersalpetersäuredampf, durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,36 auf Stärkemehl erzeugt, in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist eingeleitet, so entsteht augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag eines eigenthümlichen Silbersalzes, welches durch seine grosse Explosivität ausgezeichnet ist. Man nennt es nach den Entdeckern Brugnatelli's oder auch Howard's Knallsilber, zum Unterschiede von dem S. 777 erwähnten nach Berthollet benannten Knallsilber. Die empirische Zusammensetzungsformel des Brugnatelli'schen Knallsilbers ist $AgC^2NO^2$, also genau mit der elementaren Zusammensetzungsformel des cyansauren Silberoxyds ($AgO, C^2NO$), welches nicht explodirend ist, übereinstimmend. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse hat nun Berzelius die durch viele andere Thatsachen unterstützte Ansicht aufgestellt, dass die im Brugnatelli'schen Knallsilber enthaltene Säure eine gepaarte Säure sei, und als Paarling Stickstoffsilber, AgN, enthalte, welches eben der Träger der Explosivität sei, und dass demnach die Zusammensetzung des Brugnatelli'schen Knallsilbers durch die rationelle Formel $AgO, (AgN)C^4NO^3$ ausgedrückt werden müsse. Diese Ansicht wird wesentlich durch das Verhalten des in Rede stehenden Knallsilbers gegen alkalische Basen und Chloralkalimetalle unterstützt, indem in der That durch diese nur die Hälfte des Silbergehaltes als Oxyd oder Chlorid ausgeschieden werden kann, die andere Hälfte aber in der entstandenen Verbindung verharrt. $AgO(AgN)C^4NO^3 + KCl$ geben demnach $KO (AgN)C^4NO^3 + AgCl$. Vermischt man die conc. Lösung des eben erwähnten Kalisalzes mit Salpetersäure, so wird durch diese dem Salze das Kali entzogen und ein weisses krystallinisches Pulver abgeschieden, welches $HO, (AgO)C^4NO^3$ ist, also Silber-Knallsäurehydrat, über dessen rationelle Zusammensetzung übrigens noch manche andere abweichende Ansichten ausgesprochen worden sind. — Die Handhabung des Brugnatelli'schen Knallsilbers erfordert die grösste Vorsicht. Kleine Mengen desselben stellt man behufs des Versuches gefahrlos folgendermaassen dar: Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben 0,3 Grm. reines Silber, wie man es durch Fällung mit Eisenvitriol erhält, mit 6 Grm. reiner Salpetersäure von 1,36, erwärmt gelinde und fügt, sobald alles Silber gelöst ist, 9 Grm. höchst rectificirten Weingeistes zu. Man setzt einen kleinen Trichter auf, erwärmt das Kölbchen mit untergesetztem Drahtnetze über der Weingeistlampe, bis der Inhalt auch nach Entfernung vom Feuer heftig zu sieden fortfährt, und fügt dann abermals 8 Grm.

Bereitung des Knallsilbers.

desselben Weingeistes hinzu. Das Knallsilber scheidet sich alsbald in Gestalt von kleinen weissen silberglänzenden undurchsichtigen Nadeln ab. Man giesst das Ganze auf ein Filter, süsst, nach Abfluss der Flüssigkeit, mit kaltem destillirten Wasser aus, zerreisst dann das Filter noch nass in kleine Streifen, welche man auf weisses Fliesspapier legt und darauf, mit Papier bedeckt, an einem lauwarmen Orte trocken werden lässt, und dann in einer kleinen Pappschachtel vorsichtig aufbewahrt. Will man damit Explosionsversuche anstellen, so nimmt man mittelst einer kleinen Zange einen solchen Streifen mit dem darauf liegenden Knallsilber heraus und berührt denselben mit einem glimmenden Spähnchen oder schlägt mit dem Hammer darauf. Auch bei einer sehr geringen Menge des Präparates ist der erfolgende Knall ein sehr heftiger.

**(In vorstehenden Erörterungen sind behufs leichteren Uebersicht die ältern einfachen Atomwerthe für O = 8 und C = 6, ebenso die ältern Constitutionsformeln beibehalten.)**

---

§ 426. Schwefelsaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Silberoxyd, $AgOSO^3 = 156$ oder $Ag^2OSO^3$ oder $Ag^2SO^4 = 312$, wird zuweilen als Reagens angewandt, so bei der Prüfung des Bromkaliums auf salpetersaures Natron (S. 510). Man bereitet es am zweckmässigsten durch Fällung einer conc. Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer conc. Lösung von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia (12½ Th. des letzten Salzes auf 17 Th. des ersteren) und Aussüssen des auf einem Filter gesammelten Niederschlages mit rectificirtem Weingeiste, worin salpetersaure und schwefelsaure Magnesia löslich sind, nicht aber schwefelsaures Silberoxyd. Es ist in 200 Th. kaltem und 88 Th. siedendem Wasser löslich.

---

## Silber und Chlor.

Chlorsilber. § 427. Auf mittelbarem Wege lässt sich ein, dem Silberoxydul entsprechendes Silberchlorür ($Ag^2Cl$) darstellen. Der durch Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle in Silberoxydsalzlösung hervorgebrachte weisse käsige Niederschlag, gewöhnlich Chlorsiber, *Argentum chloratum*, genannt, ist dem Silberoxyd entsprechend zusammengesetzt, somit $AgCl = 143{,}5$, enthält in 100 Th. 75,27 Silber und 24,73 Chlor. Es schmilzt bei ungefähr 260° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen durchscheinenden, schneidbaren Masse (daher der Name Hornsilber, *Luna cornuta*) erstarrt. Es ist in Wasser und Sauerstoffsäuren unlöslich, in conc. Salzsäure und heissen Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Salmiak etwas löslich. Diese in den Flüssigkeiten der innern Wege nie fehlenden Salze sind es auch, welche die Resorption des Chlorsilbers vermitteln, sei es nun, dass es unmittelbar als solches oder in Form von aufgelöstem salpetersauren Salze als Arzneimittel angewandt werde. Denn zunächst entsteht auch in letzterem Falle sogleich Chlorsilber. Reichlicher ist Chlorsilber in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löslich, aus welcher Lösung es jedoch durch Zusatz von essigsaurem Alkali abgeschieden wird. Officineller Salmiakgeist nimmt gegen 5% seines Gewichts Chlorsilber auf, bei freiwilliger Verdunstung dieser Lösung krystallisirt es in Oktaëdern aus. Nicht geschmolzenes Chlorsilber absorbirt langsam gegen 18% Ammoniakgas, die Verbindung $2AgCl3NH^3$ erzeugend, welche bei wenig erhöheter Temperatur das Ammoniak wieder abgiebt, daher zur Darstellung von flüssigem Ammoniak dienen kann (S. 386). — Aus einer Lösung von Chlorsilber in Salmiakgeist wird durch Zink, ebenso durch Kupfer das Silber metallisch abgeschieden, daher solches Verhalten auch zur Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege benutzt werden kann (Graeger).

Bromkalium, in wässeriger Lösung mit Chlorsilber digerirt, verwandelt es in Bromsilber, Iodkalium unter ähnlichen Verhältnissen in Iodsilber. Durch eine wässerige Lösung von Cyankalium wird Chlorsilber in Cyansilber übergeführt und als Kalium-Silbercyanid (KCy,AgCy) gelöst, welches beim Verdunsten und Abkühlen auskrystallisirt, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. —

Aehnlich verhält es sich mit einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron. Auf 2 Th. dieses Salzes wird 1 Th. Chlorsilber aufgenommen, und die Flüssigkeit enthält nun Chlornatrium und ein Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Alkali und unterschwefeligsaurem Silberoxyd ($AgOS^2O^2 2NaOS^2O^2$), welches durch Zusatz von Weingeist zu der Mischung in glänzenden Blättchen und mit 2 Aq. Wasser verbunden abgeschieden wird. Es schmeckt sehr süss, ist trocken luftbeständig, wird aber in wässeriger Lösung leicht zersetzt, unter Ausscheidung von Schwefelsilber und Schwefelsäure. — Wird mit Wasser zu einem Brei zerrührtes Chlorsilber langsam in siedende Kalilösung eingetragen, so entsteht Chlorkalium und Silberoxyd, welches nach geschehener Verdünnung mit Wasser als ein schweres schwarzes Pulver zu Boden fällt; doch ist die Zersetzung nicht vollständig, und es enthält das Oxyd immer mehr oder weniger Chlorsilber beigemengt, es sei denn, dass man es nach Abgiessen der Flüssigkeit wiederholt mit neuen Portionen Kalilösung behandelt.

Verhalten des Chlorsilbers gegen unterschwefeligsaures Natron, gegen Kali,

Durch Einwirkung des Lichts wird das Silberchlorid zerlegt; es wird zuerst violett und dann schwarz, Silberchlorür bleibt zurück; ist es vollkommen getrocknet und in einem verschlossenen Rohr, so entwickelt sich dabei Chlor; ist es feucht oder mit Wasser bedeckt, so kann auch dieses zersetzt werden, indem sich Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas bilden. Man hat diese Eigenschaft, welche bereits 1773 von Scheele beobachtet wurde, benutzt, um die Bilder der *Camera obscura* zu fixiren, indem man die Zeichnung auf ein mit Chlorsilber getränktes Papier fallen lässt, welches man bereitet, indem man Papier mit einer Auflösung von Höllenstein tränkt und durch eine Kochsalzauflösung zieht. Da auf diese Weise die hellen Theile des Bildes dunkel und die dunkeln hell erscheinen, so muss man von dem erhaltenen Bilde in der *Camera obscura* ein zweites Bild auf Chlorsilberpapier erzeugen. Legt man ein Gewebe dicht auf das Chlorsilberpapier, so erhält man auf letzterem eine genaue Abzeichnung des ersteren. Dieses Verhalten des Chlorsilbers ist der Ausgangspunkt der in neuerer Zeit so wichtig gewordenen Photographie gewesen.

gegen Licht.

---

## Silber und Brom.

§ 428. Viel Aehnlichkeit mit dem Chlorsilber hat das Bromsilber (*Argentum bromatum* = AgBr = 188), welches beim Hinzufügen von aufgelöstem Bromkalium oder Bromnatrium zu Silberoxydlösung oder auch beim Digeriren von Chlorsilber mit einer wässerigen Lösung von Bromkalium entsteht. Es hat einen Stich ins Gelbe, ist ebenfalls in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Salmiakgeist, doch bedarf es viel mehr davon, als Chlorsilber. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert, durch gasförmiges und ebenso, obwohl unvollständig, durch wässeriges Chlor (Chlorwasser) dagegen wird es unter Freiwerden von Brom in Chlorsilber übergeführt (vgl. S. 149). Eine wässerige Lösung von Iodkalium damit digerirt, verwandelt es in Iodsilber unter Bildung von Bromkalium.

Bromsilber.

---

## Silber und Iod.

§ 429. Iodsilber, *Argentum iodatum*, AgI = 235, in 100 Th. folglich 46 Silber und 54 Iod enthaltend, kommt natürlich vor (Mexiko) und wird künstlich durch Fällung einer Silberoxydlösung durch eine wässerige Lösung von Iodkalium, oder durch Digestion von Chlorsilber oder Bromsilber mit einer wässerigen Lösung von Iodkalium erhalten. Dieses ist ein gelblichweisses Pulver, tiefer gelb als Bromsilber, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, davon aber und vom Chlorsilber wesentlich durch die äusserst geringe Löslichkeit in Salmiakgeist unterschieden. Nach Martini bedarf 1 Th. desselben 2560 Th. officinellen Salmiakgeistes zur Lösung. Es geht aber dadurch die gelbliche Farbe in das rein Weisse über, in-

Iodsilber.

dem es 3,2 bis 4,7 % Ammoniak aufnimmt (Vogel). Concentrirte Lösungen von Iodkalium und Iodnatrium nehmen viel mehr davon auf, ebenso auch concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Silberoxyd, daher es auch durch Zusatz von Wasser zum Theil wieder abgeschieden wird. Chlorgas treibt aus dem Iodsilber das Iod aus und verwandelt es in Chlorsilber, ebenso concentrirtes Chlorwasser. Unterschwefeligsaures Natron verhält sich wie gegen Chlorsilber. Iodsilber spielt in der Photographie eine wichtige Rolle.

---

## Silber und Cyan.

Cyansilber.

§ 430. Cyansilber, *Argentum cyanatum*, AgCy = 134, entsteht beim Zusammenbringen von Silberoxydlösung mit Cyanwasserstoff in Gestalt eines weissen käsigen Niederschlages, welcher, dem Lichte ausgesetzt, sich nicht schwärzt, und dadurch vom Chlorsilber zunächst sich unterscheidet. Es ist wie dieses in Salmiakgeist leicht löslich, in kalter Salpetersäure unlöslich. Wird es jedoch mit einem Uebermaass von officineller Salpetersäure erwärmt, so wird es zum Theil aufgenommen, fällt aber beim Erkalten wieder aus, bei längerem Erwärmen wird es zersetzt und verschwindet ganz. Auch beim Sieden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser wird es unter Entwickclung von Blausäure und Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt, so dass es auf diese Weise vom Chlorsilber getrennt werden kann. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es auch in der Kälte schnell in Chlorsilber übergeführt, in der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich nun Blausäure leicht nachweisen. — Mit gelbem Schwefelammonium digerirt, liefert es Schwefelsilber, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Rhodanammonium, welches mit verdünnter Eisenchloridlösung die bekannte Reaction giebt. Mit anderthalb Mal so viel Iod gemischt und in einem Kölbchen erhitzt, liefert es ein Sublimat von leicht erkenntlichem Iodcyan. Für sich allein im Porcellantiegel erhitzt, giebt es Cyangas aus und als fixen Rückstand ein Gemenge aus metallischem Silber und Paracyansilber, worin über 49 % durch Salpetersäure nicht ausziehbares Silber enthalten sind. — Mit Kalilösung erwärmt, geht das Cyansilber unter Ausscheidung der Hälfte des Silbers im Zustande von grauschwarzem Silberoxyd in Cyansilberkalium, welches gelöst bleibt, über. Die Neigung des Cyansilbers, mit den Cyanalkalimetallen derartige Doppelverbindungen einzugehen, ist überhaupt sehr gross, wie daraus hervorgeht, dass sogar metallisches Silber bei Zutritt der Luft vom Cyankalium gelöst wird, indem das Doppelcyanür und Kaliumoxyd entstehen. Auch Chlorsilber wird von Cyankaliumlösung aufgenommen, und die Lösung enthält Chlorkalium und Cyansilberkalium, welches beim Concentriren der Flüssigkeit durch Verdunsten auskrystallisirt.

Cyan-Silberkalium.

Das Cyansilberkalium (KCy, AgCy) hat für die sogenannte galvanische Versilberung auf nassem Wege eine besondere Wichtigkeit erlangt. Man stellt es am einfachsten dar, indem man zu in Wasser vertheiltem frisch gefällten Cyansilber so lange Cyankalium in kleinen Portionen zufügt, bis das erstere vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und krystallisiren gelassen. Es bildet farblose, luftbeständige, oktaëdrische Krystalle, welche in 8 Th. kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser zu einer neutralen geruchlosen Flüssigkeit löslich sind. Säuren fällen unter Zersetzung des Cyankaliums Cyansilber daraus aus, ebenso auch Höllensteinlösung unter Bildung von salpetersaurem Kali. Um die Versilberungsflüssigkeit darzustellen, löst man 1 Th. des Salzes in 10 Th. Wasser auf, fügt noch $^1/_8$ Liebig'sches Cyankalium hinzu und kocht, um das Cyansäuresalz zu zersetzen, so lange, als noch Ammoniak entweicht.

---

## 65. Quecksilber.

Hg = 100 oder $\overset{\prime\prime}{Hg}$ = 200.

(*Hydrargyrum. Argentum vivum. Mercurius vivus.*)

§ 431. Das **Quecksilber** ist schon in sehr früher Zeit, obwohl später als Gold und Silber, bekannt gewesen. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke in Europa sind zu Idria in Illyrien, Almaden in Spanien, Landsberg im bayerischen Rheinkreise. Ausserdem wird gegenwärtig auch Quecksilber aus China, Mexico und Californien eingeführt. Es wird sowohl gediegen (Jungfer-Quecksilber), als auch vererzt, am häufigsten durch Schwefel, vorgefunden, und zwar theils rein (natürlicher Zinnober), theils mit Gangart, bituminösem Schiefer, Mergel, Kalk- und Sandstein innig gemengt (Stahlerz, Ziegelerz, Lebererz). Aus diesen Erzen wird das Quecksilber durch Destillation mit Kalk oder Hammerschlag aus eisernen Retorten (deutsches Verfahren), durch Rösten der Erze in eigenen Oefen in unmittelbarer Berührung mit dem Flammenfeuer und Codensation der Dämpfe in Kammern (illyrisches Verfahren), oder ineinandergefügten an beiden Enden offenen Vorlagen, sogenannten Aludeln (spanisches Verfahren), gewonnen, und in schmiedeeisernen Flaschen und zusammengeschlagenen gegerbten Hammelfellen in den Handel gebracht. Aus China wird das Quecksilber in ausgehöhlten Stücken von Bambusstämmen von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Dicke versandt. Das Quecksilber des Handels, durch Filtration durch ein durchstochenes Filter von grauem Fliesspapier von allem mechanisch anhängenden Schmutze befreit, ist bei vollkommen blanker Oberfläche zu allen pharmaceutischen Zwecken hinreichend rein; zuweilen kann es jedoch geringe Mengen fremder Metalle (Blei, Zinn, Wismuth) enthalten und bedeckt sich dann leicht mit einem grauen Häutchen, welches nach den Untersuchungen von **Meier** in Fürth aus den Amalgamen der fremden Metalle besteht, welche sich in dem überschüssigen Quecksilber nicht auflösen und als specifisch leichter auf der Oberfläche desselben ausgeschieden werden. Man kann es sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege hiervon leicht reinigen.

**Vorkommen und Gewinnung des Quecksilbers.**

**Reinigung des Quecksilbers auf trockenem Wege.**

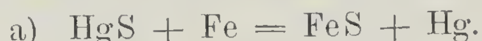
Reinigen auf trockenem Wege: Man giesst in eine Flasche von starkem Glase, welche von den darin zu behandelnden Substanzen nur bis zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, 2 Pfund oder mehr von dem zu reinigenden Quecksilber, schüttet dazu $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{10}$ fein päparirtes Quecksilberoxyd verschliesst die Flasche mit einem passenden Korke, überbindet letzteren mit einem starken Faden und schüttelt nun das Ganze anhaltend, bis das rothe Quecksilberoxyd, eine fast graue Farbe angenommen hat. Man schüttet hierauf Alles in eine tubulirte Porcellanretorte von passender Grösse, so dass diese ungefähr bis zur Hälfte angefüllt wird, und hängt dieselbe, mit einem Drahtkorbe umgeben, in passender Weise in einen mit Dom versehenen Windofen. Anstatt der Porcellanretorte kann auch eine ähnliche gusseiserne benutzt werden, es hat dieselbe den Vorzug der grösseren Haltbarkeit, auch bedarf man dabei natürlicherweise des Drahtkorbes nicht. Den Hals der Retorte verbindet man mit einem Glas- oder Blechrohre, welches tief in die Wölbung einer Vorlage hineinreicht, worin etwas Wasser vorgeschlagen ist. Nachdem Alles also vorgerichtet ist, giebt man Feuer unter die Retorte, verstärkt es allmälig, bis die Destillation im gutem Gange sich befindet, und erhält es dabei so lange, als noch Quecksilber übergeht. Man darf das Feuer aber niemals bis zum Glühen der Retorte steigern. Die fremden Metalle bleiben im oxydirten Zustande

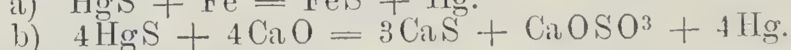
in der Retorte zurück. Das destillirte Metall wird zunächst mit etwas stark verdünnter Salpetersäure geschüttelt, dann mit destillirtem Wasser gewaschen, endlich mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und zuletzt durch Filtration durch ein durchstochenes Filter von grauem Fliesspapier vollends ausgetrocknet.

Reinigung auf nassem Wege.

Reinigung auf nassem Wege: Man giesst eine Flasche von starkem Glase zu $^1/_4$ voll mit dem zu reinigenden Quecksilber, fügt dazu $^1/_4$ von dem Gewichte des Quecksilbers von einem Gemisch aus gleichviel offic. Salpetersäure und offic. salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit und doppelt soviel destillirtem Wasser, verschliesst die Flasche mit einem gut passenden mit Paraffin getränkten Korke und schüttelt das Ganze eine Viertelstunde lang tüchtig um. Man wiederholt dieses Schütteln innerhalb kurzer Zeiträume noch einige Male und stellt endlich das Ganze bei Seite, bis man des reinen Quecksilbers bedarf. In solchem Falle trennt man mittelst eines Scheidetrichters das Quecksilber von der Flüssigkeit, wäscht es wiederholt mit destillirtem Wasser, bis alle saure Reaction verschwunden, und trocknet es dann, wie im Vorhergehenden angegeben. Die saure Flüssigkeit kann in die Flasche zurückgegeben, eine neue Portion Quecksilber hinzugethan und das Gemenge unter jeweiligem Schütteln an einem passenden Orte bis zum nächsten Gebrauche aufbewahrt werden. Die fremden Metalle gehen in die Flüssigkeit über, diese kann zuletzt, wenn man sich ihrer entledigen will, mit Kalkmilch ausgefällt und der also gewonnene Niederschlag nach dem Trocknen zu gelegentlicher Reduction durch Erhitzen in einer eisernen Retorte aufbewahrt werden.

Vollkommen reines Quecksilber gewinnt man ausserdem noch unmittelbar durch Erhitzen eines Gemenges aus fein gepulvertem Zinnober und dem halben Gewichte Eisenfeile oder Aetzkalk. Im ersten Falle entsteht nebenbei Schwefeleisen, im zweiten Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk, nämlich (unter Beibehaltung der älteren einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente):


a) $HgS + Fe = FeS + Hg.$


b) $4HgS + 4CaO = 3CaS + CaOSO^3 + 4Hg.$

Eigenschaften des reinen Quecksilbers.

Das reine Quecksilber ist fast silberweiss und von ausgezeichnetem Metallglanz, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unterhalb — 39° starr und geschmeidig, siedet bei + 360° C. und destillirt über. Eine Verdunstung findet aber schon bei einer weit niedern Temperatur, sogar unter 0° statt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen goldenen Gegenstand innerhalb eines Gefässes, auf dessen Boden Quecksilber sich befindet, aufhängt — nach längerer Zeit erscheint das Gold oberflächlich verquickt. Das spec. Gew. des flüssigen bei 0° ist = 13,596, des festen = 14,4, das spec. Gew. des Wassers = 1 gesetzt; des dampfförmigen Quecksilbers = 6,9, das spec. Gew. der Luft = 1 gesetzt. Die Ausdehnung, welche das flüssige Quecksilber durch Erwärmen innerhalb 0° und + 100° erleidet, ist sehr gleichmässig und beträgt für jeden Grad $^1/_{5550}$ des Raumes, den es bei 0° einnimmt. Hierauf, wie auf seinem niedrigen Gefrierpunkt und hohen Siedpunkt, und dass es am Glase nicht haftet, beruht seine Vorzüglichkeit zur Construction von Thermometern. Wie Wasser verdampft das Quecksilber, wie bereits erwähnt, auch bei Temperaturen weit unterhalb seines Siedpunktes, daher wegen der nachtheiligen Wirkung, welche Quecksilberdämpfe auf den Organismus ausüben, Personen, welche viel mit Quecksilber zu thun haben, hierbei grosse Vorsicht beobachten müssen. Nach den Beobachtungen von Apotheker Meier in Fürth wird übrigens die Verdunstung des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Gehalt von $^1/_{10000}$ Zinn vollständig sistirt, bei grösserem Zinngehalt dagegen ($^1/_{1000}$ — $^1/_{500}$) soll das ursprüngliche Verhalten wieder eintreten. Mit der ersteren Beobachtung in naher Beziehung steht

die Angabe von Millon, nach welcher von chemisch reinem Quecksilber innerhalb derselben Zeit und unter gleichen äusseren Verhältnissen dreizehnmal so viel überdestillirt, als von Quecksilber, dem $^1/_{10000}$ Blei zugesetzt war. Zink war dagegen ohne Einfluss, und ein Minimum von Platin übte gerade den entgegengesetzten aus, es erhöhte nämlich in ausnehmendem Grade die Schnelligkeit der Destillation.

Verhalten des Quecksilbers an der Luft.

Das reine Quecksilber behält in trockner und feuchter Luft seinen Glanz dauernd bei, und auch Säuren rufen keine Absorption atmosphärischen Sauerstoffs hervor. Wird es in einem, Luft enthaltenden Gefässe längere Zeit einer anhaltenden schüttelnden Bewegung unterworfen, so wird es in ein graues Pulver (*Aethiops per se*) verwandelt, welches indess weiter nichts ist, als ein Haufwerk von ausserordentlich feinen Quecksilberkügelchen, die durch eine dünne Lufthülle am Zusammenfliessen gehindert werden, was aber beim Drücken, Reiben und Erwärmen sofort geschieht. War jedoch das Quecksilber durch wenn auch noch so geringe Spuren unedler Metalle verunreinigt, so erleiden diese hierbei eine Oxydation, das gebildete Oxyd lagert sich zwischen die Quecksilberkügelchen und hindert nun dauernd ihr Zusammenfliessen.

Was man ehemals unter *Aethiops* verstand

Aehnliche, fein zertheiltes Quecksilber enthaltende Mischungen, ehemals im Allgemeinen *Aethiopes* genannt, werden auch erhalten, wenn Quecksilber anhaltend mit Substanzen zerrieben wird, welche auf dasselbe nicht chemisch einwirken, so mit Zucker (*Aethiops saccharatus*), Kreide (*A. cretaceus, Grey powder* der Engländer), Gummi (*A. gummosus*), Fett (*A. adiposus*, gewöhnlich *Unguentum cinereum s. neapolitanum* genannt) u. s. w. (ausgenommen jedoch *Aethiops martialis*, vgl. S. 619). In solcher fein zertheilten Form übt das Quecksilber eine energische Wirkung auf den Organismus, obwohl es im unvertheilten zusammenhängenden Zustande in bedeutender Menge verschluckt werden kann, ohne nachtheilige Folgen nach sich zu ziehen. Aehnlich mag es mit der ehemals als kräftiges wurmabführendes Mittel gerühmten *Aqua mercurialis* (*Eau des nègres*) sich verhalten, welches eine frisch bereitete Abkochung von Quecksilber mit Wasser war, also Wasser, worin Quecksilberdampf diffundirt ist.

*Aqua mercurialis*

Die Verbindungen von Quecksilber mit Metallen werden im Allgemeinen Amalgame genannt; manche solcher Verbindungen kommen natürlich vor, so Silberamalgam. Sie lassen sich mehrentheils unmittelbar durch Einwirken von Quecksilber auf das betreffende Metall, andere dagegen nur auf mittelbarem Wege darstellen, so Eisenamalgam.

§ 432. In einem mit sauerstoffhaltiger Luft angefüllten Raume bei einer seinem Siedepunkte (360° C.) nahen Temperatur dauernd erhalten, nehmen die Quecksilberdämpfe allmälig Sauerstoff auf und es verwandelt sich das Quecksilber in rothes, schuppig-krystallinisches Oxyd, welches an den Wandungen des Gefässes und auf die Oberfläche des Metalles sich niederschlägt, daher auch, in solcher Weise gewonnen, ehemals *Mercurius ruber praecipitatus per se* genannt wurde. Dagegen zersetzt Quecksilber Wasser bei keiner Temperatur und auch nicht bei Gegenwart von Säuren, wohl aber zersetzt es Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd und eines salpetersauren Quecksilbersalzes, ebenso erhitzte conc. Schwefelsäure unter Auftritt von schwefeliger Säure mit Bildung eines schwefelsauren Quecksilbersalzes; verdünnte Schwefelsäure dagegen wirkt auch in der Wärme nicht auf Quecksilber ein, ebenso wenig auch wässerige Lösungen von Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Essigsäure und sonstigen Pflanzensäuren,

*Mercurius praecipitatus ruber.*

Verhalten der Quecksilberverbindungen im Allgemeinen.

ebenso von Alkalien. Chlor, Brom, Iod dagegen verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar damit, Schwefel schwieriger, auch von Brom- und Iodwasserstoffsäure wird es angegriffen. — Die Quecksilberverbindungen im Allgemeinen sind in Wasser löslich oder nicht (die Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel, mit Iod, mit Chlor und Brom im *minimum*, viele Quecksilbersauerstoffsalze); die unlöslichen oder unvollständig löslichen werden beim Erwärmen mit Salpetersäure allein oder mit einem Gemenge aus dieser und Salzsäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Lösung gebracht. Ein Streifen blanken Kupferblechs, mit einer solchen Lösung nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser digerirt, wird silberweiss; wird dann der Kupferstreifen mit reinem Wasser abgespült, zwischen weissem Fliesspapier getrocknet, zusammengerollt und in einer engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, so erscheint im kälteren Theile der Röhre ein Sublimat von Quecksilberkügelchen. Wird ferner zu einer solchen Lösung viel von einer mit einem Uebermaass von Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung zugefügt und die Mischung erwärmt, so entsteht zunächst ein weisser (Calomel) und dann ein grauer Niederschlag (metallisches Quecksilber).

Erkennung auf nassem Wege und

Ein sehr präcises Verfahren zur Ermittelung auch sehr geringer Mengen von Quecksilber in salzsaurer Lösung bei Gegenwart organischer Substanzen, welche die unmittelbare Anwendung anderweitiger Reagentien nicht gestatten, ist folgendes: Man windet um ein Stück blanken Eisendrahts (ein Bruchstück von einer Stricknadel) von etwa 1—1½ Zoll Länge ein Stück etwas starken Platindraths, übergiesst in einem Reagircylinder oder Kelchglase mit der verdünnten salzsauren Flüssigkeit und stellt das Ganze durch mehrere Stunden bei Seite. Das Quecksilber, wenn es vorhanden, hat sich innerhalb der Zeit theils auf das Eisen, theils auf das Platin in Gestalt eines silberglänzenden Ueberzuges abgelagert. Man nimmt die Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus, spült mit Wasser ab, sondert beide Metalle von einander und legt dieselben behufs vollständiger Austrocknung auf weissem Fliesspapier eine kurze Weile an einen warmen Ort. Bringt man nun den Eisendraht in eine an einem Ende verschlossene und eng ausgezogene Glasröhre und erhitzt über der Lampe bis zum Glühen, so verdampft das Quecksilber und lagert sich in Gestalt von feinen, mit der Loupe leicht wahrnehmbaren Kügelchen im oberen Theil der Röhre ab. Bringt man andererseits die Platinspirale in einen kleinen Reagircylinder, auf dessen Boden ein nadelkopfgrosses Körnchen Iod sich befindet, und lässt in Zimmerwärme stehen, so erscheint nach einiger Zeit der Platindraht mit einem krystallinischen Ueberzug von rothem Iodquecksilber bedeckt, welches durch Erhitzen des Drahts in einer Glasröhre davon getrennt und aufsublimirt werden kann.

auf trockenem Wege.

Auf trocknem Wege werden alle Quecksilberverbindungen zersetzt und leicht erkenntliches metallisches Quecksilber daraus abgeschieden, wenn sie mit etwas frisch geglühtem Natronkalk gemengt in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, darauf mit einer Schicht desselben Natronkalks bedeckt und in der Art erhitzt werden, dass zunächst der unvermengte Natronkalk und darauf das Gemenge zum Glühen gebracht wird. Leichter und sicherer geht die Reduction vor sich, wenn anstatt Natronkalk ein Gemenge aus Cyankalium und Magnesit genommen wird, doch darf dies nur dann geschehen, wenn man von der Abwesenheit von Salpetersäure überzeugt ist, da bei Vorhandensein dieser letztern unter solchen Umständen heftige Verpuffungen eintreten können.

## 1. Quecksilber und Sauerstoff.

§ 433. Quecksilber geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, nämlich Quecksilberoxydul, *Oxydum hydrargyrosum*, und Quecksilberoxyd, *Oxydum hydrargyricum*. Beide sind basisch und erzeugen mit Säuren zwei Reihen von Quecksilbersauerstoffsalzen, nämlich Quecksilberoxydulsalze, *Sales hydrargyrosi*, und Quecksilberoxydsalze, *Sales hydrargyrici*, welche alle mehr oder weniger giftig wirken, ganz besonders aber diejenigen, welche Oxyd als Grundlage enthalten. **Quecksilber-Sauerstoff-verbindungen.**

Gegen Reagentien verhalten sich beide Arten von Quecksilbersalzen wesentlich verschieden, nämlich:

Schwefelwasserstoffwasser zu Oxydulsalzlösung allmälig zugesetzt, bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür, $Hg^2S$, welches aber leicht in Metall und die höhere Schwefelungsstufe zerfällt. — In Oxydsalzlösungen entstehen bei allmäligem Zusatze des Reagens und Schütteln successiv weisse, gelbe oder gelbrothe Niederschläge, welche endlich ins vollkommene Schwarz übergehen. Die ersteren Niederschläge sind Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilberoxydsalz; der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfid, HgS. Durch dieses eigenthümliche Verhalten unterscheiden sich die Quecksilberoxydsalze wesentlich von den Salzen aller übrigen, durch Schwefelwasserstoff ebenfalls mit schwarzer Farbe fällbaren Metalle. Auch wird das gefällte Schwefelquecksilber von officineller Salzsäure und ebenso von officineller Salpetersäure, selbst beim Erwärmen damit, weder oxydirt noch aufgelöst, wohl aber, wenn beide Säuren zugleich angewandt werden. Die Flüssigkeit enthält dann Quecksilberchlorid. Das Quecksilbersulfid wird von Aetzkali- oder Aetznatronlösung nicht aufgelöst, wohl aber von Schwefelalkalimetallen bei Anwesenheit freien Alkalis, und aus solcher Lösung beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff, und sogar schon beim Verdünnen mit vielem Wasser wieder ausgeschieden. Aehnlich wie Schwefelwasserstoffwasser verhält sich auch eine verdünnte Lösung von Schwefelammonium. In Cyankaliumlösung ist Quecksilbersulfid nicht löslich. **Deren Verhalten gegen Reagentien.**

Chlorwasserstoffsäure erzeugt in Quecksilberoxydullösung auch bei grösster Verdünnung sogleich eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist (wofern Wärme vermieden wird) und durch Aetzammoniak sich schwarz oder schwarzgrau färbt, aber nicht löst. Hierdurch ist dieser Niederschlag wesentlich von dem unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Silberniederschlage (Chlorsilber) sogleich unterschieden, ebenso auch von den ähnlichen Niederschlägen, welche Salzsäure unter gewissen Umständen in Wismuthoxyd- und Bleioxydlösung hervorrufen kann. Der Wismuthniederschlag (basisches Chlorwismuth) wird durch Aetzammoniak noch vermehrt, durch weiteren Salzsäurezusatz wieder gelöst. Der Bleiniederschlag (Chlorblei) wird durch viel Wasser gelöst, kommt daher bei grosser Verdünnung nicht zum Vorscheine, wird durch Ammoniakzusatz vermehrt. — In Quecksilberoxydlösungen entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag, doch zeigt die Mischung nun in Folge der stattgefundenen Ueberführung des Oxydes in Chlorid manche Verschiedenheit von der ursprünglichen Lösung.

Cyanwasserstoffsäure veranlasst in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten eine Fällung von metallischem Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers, während die Flüssigkeit nun Cyanquecksilber aufgelöst enthält (vgl. S. 448). — In Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, weil das entstandene Quecksilbercyanid gelöst bleibt, in Folge dessen sich aber die Lösung nun gegen manche Reagentien, so besonders gegen Alkalien, anders verhält als ursprünglich. Sie wird nun durch Alkalien nicht mehr gefällt.

Aetzkaliflüssigkeit bringt in Quecksilberoxydullösung einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul) hervor; in Oxydlösung, wenn nicht nebenbei ein Ammoniumsalz vorhanden ist, entsteht ein blassgelber Niederschlag. Beide Nieder-

schläge sind in einem Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich. Ebenso verhalten sich Lösungen von Aetznatron, Aetzkalk u. s. w.

Verhalten der Quecksilbersalze gegen Reagentien.

Aetzammoniakflüssigkeit verhält sich gegen Quecksilberoxydullösung anscheinend wie Kalilösung, in oxydhaltiger Lösung dagegen entsteht dadurch ein weisser Niederschlag. Die Niederschläge sind ammoniakhaltige basische Salze.

Iodkalium bringt in Quecksilberoxydullösung einen grünlichgelben (Quecksilberiodür), in Quecksilberoxydlösung einen rothen Niederschlag (Quecksilberiodid) und in oxydul- und oxydhaltiger Lösung einen citrongelben Niederschlag (Quecksilberiodür-iodid) hervor. Sämmtliche Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, der erstere unter Ausscheidung von Quecksilber.

Schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung und ebenso auch verdünnte Schwefelsäure veranlassen in Quecksilberoxydullösung einen weissen Niederschlag (schwefelsaures Quecksilberoxydul), in Oxydlösung einen gelben Niederschlag (basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, ehemals Mineraltupeth genannt).

Metallisches Zink, Eisenoxydulsalze, phosphorige Säure und Ameisensäure scheiden aus Lösungen von Quecksilbersauerstoffsalzen überhaupt metallisches Quecksilber ab. Das Zink wird jedoch dadurch nicht amalgamirt, sondern das Quecksilber scheidet sich in Gestalt eines grauen Pulvers ab. — Beim Glühen mit Natronkalk liefern alle Quecksilbersauerstoffsalze ein Sublimat von metallischem Quecksilber (man kann hierzu den Apparat Fig. 138 benutzen). — In Betreff der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers überhaupt vgl. § 450.

Von Sauerstoff-Quecksilberverbindungen werden folgende als Arzneimittel benutzt:

### a. Quecksilberoxyd.

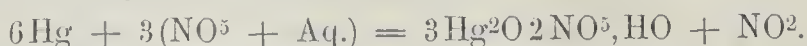
$HgO = 108$ oder $216$ (wenn $Hg = 200$ u. $O = 16$).

(*Hydrargyrum oxydatum rubrum. Oxydum hydrargyricum. Mercurius ruber.*)

Darstellung des Quecksilberoxyds.

§ 434. Das Quecksilberoxyd wurde ehemals durch anhaltendes Erhitzen von Quecksilber in lang- und enghalsigen Glaskolben (Phiolen) bereitet (vgl. S. 787), gegenwärtig geschieht die Bereitung aber fast allgemein auf trockenem Wege mit Hilfe von Salpetersäure.

Man übergiesst zu diesem Zwecke in einer umstrickten tiefen und flachen (kesselförmigen) Porcellanschaale 6 Th. reines Quecksilber mit 7—8 Th. officineller Salpetersäure (von 25 % Säuregehalt), bedeckt die Schaale mit einer anderen flacheren und weiteren Schaale oder am besten einem Teller, und zwar die convexe Seite nach unten, und stellt sie auf warmen Sand, bis das Quecksilber fast verschwunden, wobei man gegen das Ende mittelst eines Porcellanspatels die entstandene Salzkruste öfters durchbricht und umrührt. — Unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in rothgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure übergeht, verwandelt sich das Quecksilber wesentlich in wasserhaltiges anderthalb-basisches salpetersaures Quecksilberoxydul, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe für Hg und O, ebenso in den nachfolgenden Erörterungen).



$$6Hg + 3(NO^5 + Aq.) = 3Hg^2O\,2NO^5,HO + NO^2.$$

Nachdem, wie gesagt, alles metallische Quecksilber fast verschwunden ist, wird die Schaale etwas tiefer mit Sand umgeben und der Inhalt unter Umrühren, um festes Ansetzen zu vermeiden, bis zur vollständigen Trockne verdunstet. Das trockene Salz wird hierauf in der Schaale selbst vorsichtig fein zerrieben, letztere von Neuem mit dem Teller bedeckt und nun über freiem Feuer so lange erhitzt, bis beim Abheben des Tellers gelbe Dämpfe sich nicht mehr wahrnehmen lassen, vielmehr ein Anflug von feinen Quecksilberkügelchen auf der unteren Seite des

Tellers sich zu zeigen beginnt. Unter Entwickelung von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Wasserdämpfen ist nun alles Quecksilber in Quecksilberoxyd umgewandelt, nämlich:



$$3\,Hg^2O\,2NO^5,HO = 6\,HgO + NO^3 + NO^4 + HO.$$

Man entfernt die Schaale vom Feuer und lässt erkalten. Behufs der arzneilichen Anwendung wird das also gewonnene Oxyd nun durch Lävigiren mit destillirtem Wasser auf einem Präparirsteine aus hartem Gesteine (Basalt, Grünstein, nicht aber Marmor) oder bei kleinen Mengen in einem flachen Porcellanmörser mit Ausguss in das feinste Pulver verwandelt, dieses hierauf in einer Schaale mit Ausguss (oder bei Anwendung eines Mörsers in dem Mörser selbst), zunächst mit destillirtem Wasser, dem etwas Aetznatronlauge zugefügt worden, um etwaige Ueberreste von Salpetersäure zu entfernen, unter öfterem Umrühren digerirt, dann absetzen gelassen und nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit das Oxyd zu wiederholten Malen mit neuen Portionen von reinem Wasser ausgesüsst, bis letzteres Curcumapapier nicht mehr bräunt. Man lässt dann in der Schaale selbst, welche man mit Fliesspapier bedeckt, im Trockenschranke vollständig trocken werden und bringt es in das Aufnahmegefäss. Die Ausbeute wird in Folge unvermeidlicher kleiner Verluste nur sehr wenig mehr betragen, als Quecksilber in Anwendung genommen worden.

Schaalen, Teller und Mörser werden am besten nicht rein gemacht, sondern als zu demselben Zwecke bleibend bestimmt gut bedeckt und siguirt an einem passenden Orte aufbewahrt.

Das in der eben beschriebenen Weise gewonnene Quecksilberoxyd stellt ein rothgelbes, glanzloses, schweres, feines Pulver dar. Das im Handel vorkommende, in grösserem Maassstabe dargestellte nicht lävigirte Oxyd erscheint mehrentheils in aus glänzenden gelbrothen krystallinischen Schüppchen bestehenden, mehr oder weniger zusammenhängenden Massen, welche jedoch beim Zerreiben ebenfalls ein glanzloses röthlichgelbes Pulver geben, das bei Verwendung zu arzneilichen Zwecken ebenfalls auch zunächst mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen werden muss.

Das reine Quecksilberoxyd besteht in 100 Th. aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Sauerstoff. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, fast schwarz, beim Erkalten tritt die ursprüngliche Farbe wieder ein. Bei einer Temperatur wenig höher als der Kochpunkt des Quecksilbers (360° C.) zerfällt es in Quecksilber, das aufsublimirt, und in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht. Es besitzt ein spec. Gewicht = 11,3, ist geruchlos, schmeckt scharf metallisch, wirkt äusserst giftig. Von reinem Wasser wird es in geringer Menge aufgenommen, nicht aber von Weingeist und Aether. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Quecksilberchlorid, Cyanwasserstoffsäure zu Cyanquecksilber auf. Organische Substanzen, als Gummi, Zucker, Fett, mit Wasser und Quecksilberoxyd zerrieben, reduciren es allmälig zu Metall.

Man erkennt das officinelle Quecksilberoxyd als solches leicht am äusseren Ansehen, der Schwere und dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Menge in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe — es wird dunkler, fast schwarz und verschwindet allmälig gänzlich, indem es in aufsublimirendes Quecksilber und ein farb- und geruchloses Gas zerfällt, in welchem ein glimmender Spahn sich entflammt. Wegen näherer Prüfung vgl. Erkennung und Prüfung der von der deutsch. Reichspharmakopöe aufgenommenen chem. Präp. 1873. S. 170 u. ff.

§ 435. Das Quecksilberoxyd kann auch auf nassem Wege gewonnen werden durch Zersetzung von aufgelöstem salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von auf-

Bereitung des Quecksilberoxyds durch Präcipitation.

gelöstem Quecksilberchlorid mittelst einer Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron nämlich:

a. $HgONO^5 + KOHO + \text{Wasser} = HgO + KONO^5 + \text{Wasser}$.
b. $HgCl + KOHO + \text{Wasser} = HgO + KCl + \text{Wasser}$.

Zu diesem Zwecke wägt man in einem Becherglase oder in einer Porcellanmensur oder endlich in einer Porcellanschaale mit Ausguss eine beliebige Menge salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit (§ 436) ab, oder man löst in der Schaale eine beliebige Menge Quecksilberchlorid in 10 Th. heissen destillirten Wassers auf und fügt dazu unter Umrühren Aetzkali- oder Aetznatronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, fährt mit dem Umrühren noch eine Zeitlang fort, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und fährt so fort, bis das abfliessende Wasser Silberlösung ungetrübt lässt. Zuletzt lässt man den Niederschlag in der Schaale selbst trocken werden. — Das also gewonnene Quecksilberoxyd *Hydrargyrum oxydatum via humida s. per praecipitationem paratum, Hydrargyrum oxydatum flavum* Ph. Austr.) hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das Vorhergehende, ist somit kein Hydrat, besitzt aber eine mehr gelbe Farbe und ist sonst auch durch manche chemische Eigenthümlichkeit davon unterschieden, darf daher bei arzneilicher Verwendung, wenn nicht eigens verordnet, ersterem nicht substituirt werden. — Beim Erhitzen wird es bei einer weit niedrigeren Temperatur reducirt; in einem Strome von Wasserstoffgase findet die Reduction schon bei 127° statt, während solche beim rothen Oxyde unter gleichen Verhältnissen erst bei 230° eintritt (W. Müller). Chlorgas, welches auf das auf trockenem Wege gewonnene Oxyd kaum einwirkt, wirkt auf das gefällte Oxyd mit grosser Heftigkeit ein; es wird Quecksilberoxychlorid und unterchlorige Säure erzeugt, welche leicht wieder unter Explosion sich zersetzt, wenn nicht durch starke Abkühlung die freiwerdende Wärme abgeleitet wird. Mit einer kalten Auflösung von Oxalsäure geschüttelt, wird es schnell in weisses oxalsaures Quecksilberoxyd verwandelt, während das rothe Oxyd damit erwärmt werden kann, ohne sich damit zu verbinden. Erwärmt man das gelbe Oxyd mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt es sich in schwarzes Oxychlorid ($HgCl2HgO$), während das rothe Oxyd sein Ansehen nicht ändert, und erst nach längerem Kochen tritt Schwärzung ein. Vgl. a. a. O. S. 171.

Dessen abweichende Eigenthümlichkeiten.

Stickstoff-Quecksilber.

Trockenes Ammoniakgas, über gelbes Quecksilberoxyd geleitet, wird in grosser Menge absorbirt; wird nun die entstandene Verbindung, unter fortwährendem Hinüberleiten von Ammoniakgas auf 100° C. erhitzt, so lange als sich noch Wasser bildet, so ist dadurch das Quecksilberoxyd in braunes Stickstoffquecksilber (Trimercuramin) = $NHg^3$ verwandelt, welches sehr explosiv ist Wird gelbes Quecksilberoxyd mit kohlensäurefreier Aetzammoniakflüssigkeit behandelt, so entsteht wasserhaltiges Stickstoffquecksilber-Quecksilberoxydhydrat oder wohl richtiger wasserhaltiges Tetramercurammoniumoxydhydrat = $NHg^4O,HO + 4HO$. Diese Verbindung hat eine blassgelbe Farbe, wird aber auf 130° erwärmt unter Verlust von 3HO dunkelbraun. Sie besitzt stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit constanten Mengen von Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, welche in gewissen Fällen auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Quecksilberoxydsalze, oder von Quecksilberoxyd auf die betreffenden Ammoniumsalze gewonnen werden können. Dieses Verhalten hat zu der Ansicht Veranlassung gegeben, dass dieser Körper eine Basis sei, den sogenannten Platinbasen (S. 764) analog, stärker wie Ammoniak, und sogar in der salpetersauren Verbindung stärker wie Kali; die übrigen Verbindungen dagegen werden durch Kali zersetzt unter Abscheidung der gelblichen Basis. Die salpetersaure Verbindung ist in Salpetersäure nicht löslich.

---

## b. Quecksilberoxyd und Salpetersäure.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

§ 436. Quecksilberoxyd mit der doppelten Menge officin. Salpetersäure digerirt, löst sich zu normalem salpetersauren Quecksilberoxyd, $HgO\,NO^5$, auf. Dieselbe Lösung wird auch erhalten, wenn 3 Th. reines

Quecksilber mit 9 Th. Salpetersäure in einem Digerirkolben im heissen Sandbade so lange digerirt werden, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen, in verdünnte Kochsalzlösung gebracht, keine weisse Trübung mehr veranlasst. Unter Auftreten von Stickoxyd, welches gasförmig entweicht und an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in röthlichgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure übergeht, hat sich alles Quecksilber auf Kosten eines Theils der Salpetersäure zu Quecksilberoxyd oxydirt und dieses mit der übrigen Säure zu normalem salpetersauren Quecksilberoxyd verbunden, nämlich (unter gleicher Bedingung wie oben):



$$3Hg + 4(NO^5 + Aq.) = NO^2 + 3HgONO^5 + Aq.$$

Eine Auflösung dieses Salzes von einem spec. Gewicht = 1,175—1,185, und in 8 Th. 1 Th. Quecksilberoxyd und mehrentheils auch etwas überschüssige Salpetersäure enthaltend, war ehemals unter dem Namen *Liquor Hydrargyri oxydati nitrici* oder auch *Mercurius nitrosus liquidus calide paratus* officinell. Es ist eine klare, farblose, höchst ätzende Flüssigkeit, durch Salzsäure nicht fällbar, in viel Kalkwasser getröpfelt einen gelben Niederschlag veranlassend, auf blankem Kupferblech zunächst einen schwarzen Fleck und darauf nach dem Abspülen mit Wasser eine scheinbare Versilberung bewirkend, welche beim Erhitzen verschwindet.

In fester Form lässt sich das normale salpetersaure Quecksilberoxyd nur schwierig darstellen; aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung schiesst beim Erkalten mehrentheils zweibasisch-salpetersaures Quecksilberoxyd ($2HgO, NO^5 2HO$) an. Man gewinnt dieses letztere Salz, wenn man wie im Vorhergehendem verfährt, auf 3 Quecksilber aber nur 7 officinelle Salpetersäure anwendet, nach geschehener Lösung und vollständiger Oxydation 3 heisses Wasser zufügt und das Ganze an einen kalten Ort hinstellt. Klare farblose säulen- oder nadelförmige Krystalle scheiden sich aus. Die davon abgegossene Mutterlauge enthält normales Salz und giebt mit Wasser einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher ein noch basischeres Salz ist, nämlich $3HgO, NO^5, HO$.

---

Mineralturpeth.

Wird die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, bei möglichster Abwesenheit von überschüssiger Säure, anstatt mit reinem Wasser mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron versetzt, so ist der entstehende gelbe Niederschlag $3HgO, SO^3$, d. h. dreifach-basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd (*Sulfas trihydrargyricus s. Hydrargyrum oxydatum sulfuricum praecipitatum*). Dieses Präparat war ehemals unter dem Namen Mineralturpeth, *Turpethum minerale*, officinell, weil man in Betreff der arzneilichen Wirkung eine gewisse Aehnlicheit mit der ebenfalls gelben Turpethwurzel (von *Convolvulus Turpethum*) beobachtet zu haben glaubte. Es wird vorkommenden Falls am besten auf die Weise bereitet, dass man 4 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron in einer Porcellanmensur in 20 Th. siedendheissen destillirten Wassers löst und dazu 8 Th. von der oben bemerkten salpetersauren Quecksilberoxydlösung zufügt. Man lässt erkalten, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus und lässt trocken werden. — Aus dem Filtrate kann durch Uebersättigung mit Aetznatronlauge das noch darin befindliche Quecksilberoxyd als gelbes Oxyd ausgefällt werden.

---

Salpetersaure Quecksilberoxydlösung giebt mit phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd ($3HgO, cPO^5$), Quecksilberchloridlösung dagegen bleibt ungetrübt. Setzt man daher zu einer Mischung von phosphorsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxyd, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung zu, so setzt sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd sogleich mit dem Chlornatrium um, es

entsteht Quecksilberchlorid und phosphorsaures Natron, und die Mischung wird klar. Liebig hat auf diese Vorgänge ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Quecksilberoxyd in salpetersaurer Lösung auf maassanalytischem Wege mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Es bedarf nämlich 1/3 Aequ. phosphorsaures Quecksilberoxyd (= 108 Quecksilberoxyd) zu seiner Umsetzung genau 1 Aeq. Chlornatrium (= 58,7), und kennt man also die Menge des zugesetzten Chlornatriums, so ergiebt sich daraus der Quecksilberoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit ($58{,}7 = 108.\ \frac{108}{58{,}7} = 1{,}84$, folglich $xNaCl \times 1{,}84 = xHgO$) (vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 85. S. 307).

---

Knallquecksilber. Dem S. 781 beschriebenen Brugnatelli'schen Knallsilber entspricht ein Knallquecksilber [Howard'sches Knallquecksilber oder quecksilberknallsaures Quecksilberoxyd = HgO ($HgN,C^4NO^3$)], welches bei der Fabrikation der Zündhütchen eine grossartige Anwendung gefunden hat, und zu dessen Darstellung von Liebig ein sehr praktisches Verfahren mitgetheil worden ist (Anm. d. Ch. u. Pharm. B. 95, S. 284, ferner B. 97, S. 55).

### c. Quecksilberoxydul.

$Hg^2O = 208$ oder 416 (wenn Hg = 200 und O = 16).

(*Hydrargyrum oxydulatum, Oxydum hydrargyrosum.*)

Quecksilberoxydul. § 437. Das Quecksilberoxydul entsteht nur auf nassem Wege, so besonders durch Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber in mässiger Wärme. Das Product ist ein Quecksilberoxydulsalz, woraus säurefreie Alkalien das Quecksilberoxydul abschneiden. Dieses ist aber ein sehr unbeständiger und als Arzneimittel sehr unzuverlässiger Körper, indem es im Laufe der Zeit theilweise sich zersetzt in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Mit Recht findet sich daher das sogenannte *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum* in den neueren Pharmakopöen nicht mehr vor. Das noch officinelle *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* oder *Mercurius solubilis Hahnemanni* ist ein salpetersäurehaltiges Präparat, welches gleichzeitig auch Ammoniak oder Quecksilberamidür enthält. Man bereitet es am zweckmässigsten folgendermaassen:

Hahnemann's Quecksilberoxydul. Man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Th. geistigen ätzenden Salmiakgeist m. 12 Th. höchst rectificirtem Weingeist und setzt zu dieser Mischung unter Umschütteln od. Umrühren mit einem Glasstabe 15 Th. oder soviel oxydfreie salpetersaure Quecksilberoxydullösung (vgl. § 438) zu, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier schwach sauer reagirt. Man lässt absetzen, was sehr schnell von Statten geht, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüssigkeit einige Male mit destillirtem Wasser aus, breitet dann das Filter über vielfaches graues Fliesspapier aus und lässt den Inhalt bei Ausschluss des Lichtes an einem mässig warmen Orte trocken werden. Es wird etwas mehr betragen, als man Quecksilber in Arbeit genommen. Um die abgegossene und abfiltrirte geistige Flüssigkeit zu verwerthen, wird dieselbe zunächst mit etwas Aetzlauge oder auch Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt. Das Destillat ist bei der Darstellung von geistigem Salmiakgeiste, ebenso auch bei der Darstellung von Opodeldok vollkommen gut verwendbar. — Wenn, anstatt wie im Vohergehenden mitgetheilt worden ist, zu verfahren, nach der gewöhnlichen Weise verfahren, d. h. der wässerige Salmiakgeist in die verdünnte Quecksilberoxydullösung eingetragen wird, so ist nicht allein die Ausbeute eine viel geringere, sondern es geschieht auch sehr leicht, ganz besonders, wenn die Quecksilberoxydulflüssigkeit viel freie Salpetersäure enthält, dass das Präparat nicht schwarz, vielmehr grau ausfällt. Diess aber rührt von der Einmengung einer eigenthümlichen weissen

ammoniakalischen Quecksilberoxydverbindung ($3HgO, NO^5 + NH^3$) her, deren Bildung unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber durch Reaction des entstandenen salpetersauren Ammoniumoxyds auf den quecksilberoxydulhaltigen Niederschlag oder auf das noch in der Flüssigkeit vorhandene Quecksilberoxydulsalz veranlasst wird. Eine verdünnte spirituöse Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd übt eine solche Reaction nicht aus, daher der Vorzug der geistigen Ammoniakflüssigkeit.

Das in vorhergehender Weise gewonnene Präparat ist ein schweres, sehr zartes, glanzloses, schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech zunächst weiss, dann dunkelbraun wird und endlich ganz verschwindet; in einem Probircylinder erhitzt, giebt es Feuchtigkeit, rothe salpetrigsaure Dämpfe, dann metallisches Quecksilber und ein gelbrothes Sublimat von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd aus. Ueber seine rationelle Zusammensetzung walten verschiedene Ansichten ob. Es kann dreifach-basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak verbunden ($= 3\,Hg^2O, NO^5 + NH^3 = 695$), oder eine Verbindung von wasserhaltigem zweifach-basisch-salpetersauren Quecksilberoxydul mit Quecksilberamidür ($2\,Hg^2O, HO\,NO^5 + Hg^2NH^2 = 695$) sein. Für letztere Ansicht spricht allerdings der Umstand, dass es mit Kalilauge gekocht nur sehr schwierig Ammoniak entwickelt, leichter dagegen, wenn es mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt wird. In beiden Fällen beträgt der Quecksilbergehalt $86\frac{1}{3}$ %. — Nach der neueren Schreibweise ($Hg = 200$ und $O = 16$) würde die rationelle Formel sein: $NO^3, N{}^{H}_{Hg^3} + H^2O = 695$.

Das Hahnemann'sche Quecksilber ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Kalte verdünnte Essigsäure nimmt nur wenig davon auf, beim Erwärmen verschwindet die schwarze Farbe und es löst sich endlich bei grossem Ueberschuss an Säure mit Zurücklassung von metallischem Quecksilber auf; die Lösung lässt beim Erkalten viel farblose, nadelförmige Krystalle von ammoniakalischem salpetersauren Quecksilberoxyd und essigsaurem Quecksilberoxydul fallen. Sehr stark verdünnte Salzsäure nimmt wenig Quecksilberoxyd daraus auf; kalte unverdünnte Salzsäure verwandelt es in weisses Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber etwas grau gefärbt erscheint; kochende Salzsäure in grossem Uebermaass angewandt, löst es vollständig auf, ebenso Salpetersäure. — *Mercurius cinereus Blackii* nannte man ehemals den mittelst kohlensauren Ammons in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung erzeugten Niederschlag, welcher nicht schwarz, sondern hellgrau erscheint, auch mit Säuren aufbraust.

Hahnemann's Quecksilberoxydul.

Man erkennt das Hahnemann'sche Quecksilberoxydul als solches am äusseren Ansehen und an den Erscheinungen, welche es, wie im Vorhergehenden angegeben, beim Erhitzen auf Platinblech und in einem Probircylinder theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kalihydrat oder Natronkalk darbietet. Die Güte ergiebt sich aus der rein schwarzen Farbe und der vollständigen Verflüchtigbarkeit. Beigemengtes schwarzes Schwefelquecksilber würde sich schon beim Erhitzen auf Platinblech durch die sich entwickelnde schwefelige Säure, noch viel sicherer aber an der Bildung von Schwefelsäure zu erkennen geben, wenn es mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht und die verdünnte Lösung dann mit aufgelöstem Chlorbarium geprüft wird.

Dessen Erkennung und Prüfung.

---

### d. Quecksilberoxydul und Salpetersäure.

§ 438. Uebergiesst man in einem Digerirkolben mit flachem Boden eine beliebige Menge Quecksilber mit gleichviel oder etwas weniger officineller Salpetersäure und stellt durch einige Tage bei Seite oder bis die

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Oberfläche des Quecksilbers sich mit Krystallen bedeckt hat, erwärmt dann im Wasserbade, bis letztere aufgelöst sind, giesst dann die Flüssigkeit noch warm von dem rückständigen Quecksilber in eine Porcellanschaale ab und lässt an einem ruhigen Orte erkalten, so sind nach etwa 24 Stunden mehr oder weniger grosse farblose Krystalle entstanden, welche wasserhaltiges anderthalb-basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul sind $= 3\,Hg^2O\,2\,NO^5\,2\,HO$. Hat man die Salpetersäure in etwas grösserem Verhältnisse, etwa wie 1 : 2, angewandt, und übrigens in gleicher Weise verfahren, so sind die Krystalle normales salpetersaures Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum nitricum oxydulatum* Ph. Germ. 1872) $=$ $Hg^2ONO^5 2HO = 280$ oder (wenn $Hg = 200$ und $O = 16$) $Hg^2ON^2O^5 2H^2O$ oder $(NO^3)^2\,Hg^2 + 2\,H^2O = 560$.

Die Krystalle werden in dem einen wie in dem anderen Falle in einem Trichter, dessen Ausflussrohr durch einen grösseren Krystall lose verstopft wird, gesammelt und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit mit etwas destillirtem Wasser, dem ein wenig reine Salpetersäure zugesetzt ist, abgespült, um etwa anhängende oxydhaltige Mutterlauge zu entfernen, dann auf einer unglasirten Thonplatte getrocknet.

Das rückständige Quecksilber wird mit destillirtem Wasser sorgfältig abgewaschen, dann abgetrocknet und als reines Quecksilber in das Aufbewahrungsgefäss zurückgegeben. Die sauren Mutterlaugen, welche noch eine nicht unerhebliche Menge salpetersaures Quecksilberoxydul und wohl auch etwas Oxyd enthalten, können nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch Ausfällung mit einer filtrirten Kochsalzlösung auf Quecksilberchlorür (vgl. § 444 b) benutzt werden. Oder man lässt Quecksilber und Mutterlaugen in einer geeigneten Porcellanschaale gemeinschaftlich verdunsten und verarbeitet den Rückstand auf Quecksilberoxyd (vgl. S. 790).

Beide salpetersaure Quecksilberoxydulsalze können leicht an ihrem Verhalten gegen eine Kochsalzlösung erkannt und unterschieden werden. Wird etwas von dem ersteren Salze mit verdünnter Kochsalzlösung zusammen zerrieben, so entsteht ein graugrünlicher Niederschlag (ein Gemenge von Calomel und Quecksilberoxydul); das letztere oder normale Salz giebt unter gleichen Umständen einen rein weissen Niederschlag (Calomel). Die in beiden Fällen von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt werden, zum Beweise der Abwesenheit von Oxyd.

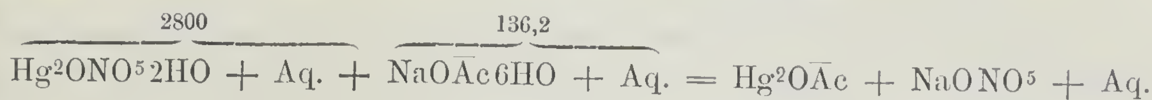
Salpetersaure Quecksilberoxydullösung.

Das normale oder officinelle Salz dient zur Bereitung des ebenfalls officinellen *Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici Ph. Germ. 1872* (*Mercurius nitrosus liquidus frigide paratus, Liquor Bellostii*), indem man zu diesem Behufe 10 Gewichtsth. von den Krystallen in einem Porcellanmörser mit Ausguss sehr fein zerreibt unter allmäligem Zusatze eines Gemisches aus 10 Th. warmem destillirten Wasser und 1½ Th. officineller Salpetersäure (um die Ausfällung von gelbem zweifach-basischen Salz ($2Hg^2O$, $NO^5$, $HO$) zu verhindern), das Gemisch in das tarirte Aufnahmegefäss giesst und den Mörser schliesslich mit soviel reinem Wasser nachspült, dass das Gewicht des Ganzen 100 Gewth. betrage. — Das Präparat enthält 7,4 % Quecksilberoxydul; 3 Grm. davon liefern bei der Ausfällung mit einer verdünnten Lösung von Chlornatrium in geringem Ueberschuss 0,25 Grm. Quecksilberchlorür. Das Aequiv. ist somit = 2800, selbstverständlich bei Beibehaltung der älteren einfachen Atomwerthe für Hg und O.

Essigsaures Quecksilberoxydul.

§ 439. Essigsaures Quecksilberoxydul $= Hg^2O\bar{A}c = 259$ oder (wenn $Hg = 200$ u. $O = 16$) $Hg^2O2Ac$ oder $(C^2H^3O^2)^2Hg^2 = 518$. Wird in einem passenden Gefässe aus Glas oder Porcellan zu 20 Th. von der vorerwähnten officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung eine Auflösung von anderthalb Theilen chlornatriumfreiem krystallisirten essigsauren Natron in der doppelten Menge destillirten Wassers zugemischt, so findet zwischen beiden Salzen ein Wechseltausch der Bestandtheile statt; es entstehen salpetersaures Natron und essigsaures Quecksilberoxydul, welches als in kaltem Wasser wenig löslich in Gestalt von

atlasglänzenden krystallinischen Schüppchen niederfällt, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente):



$$\overbrace{Hg^2ONO^5 2HO + Aq.}^{2800} + \overbrace{NaO\bar{A}c 6HO + Aq.}^{136,2} = Hg^2O\bar{A}c + NaONO^5 + Aq.$$

Der im Vorhergehenden vorgeschriebene Ueberschuss an essigsaurem Natron hat zum Zwecke, die überschüssige Salpetersäure zu binden, welche das Aufgelöstbleiben einer grösseren Menge des essigsauren Quecksilbersalzes bedingen würde als die an dessen Stelle tretende freie Essigsäure.

Nach einiger Zeit wird der krystallinische Niederschlag auf einem Seihetuche von gebleichter Leinwand gesammelt, nach Abfluss aller Flüssigkeit, was man durch zuweiliges Rütteln beschleunigen kann, einige Male durch Aufgiessen von kaltem destillirten Wasser ausgesüsst, dann mittelst eines Porcellanlöffels oder Spatels auf eine unglasirte Thonplatte gebracht und darauf in mässiger Wärme bei Ausschluss des Lichts getrocknet. Die Ausbeute wird sehr nahe $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile betragen.

Das essigsaure Quecksilberoxydul stellt kleine, weisse, atlasglänzende, schuppige Krystalle dar, ist geruchlos, schmeckt widrig metallisch, enthält in 100 Th. 80,30 Quecksilberoxydul und 19,70 Essigsäure. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt wird es grau. Von kaltem Wasser bedarf es mehr denn das 300 fache zur Lösung; in der Siedehitze ist es viel löslicher, doch erleidet es beim längeren Sieden eine Zersetzung und die Flüssigkeit wird oxydhaltig (das Oxydsalz ist in Wasser sehr löslich). Von Aether und Weingeist wird es gar nicht aufgenommen. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht gelöst; die Lösung ruft auf blankem Kupfer eine Verquickung hervor.

Erkennung und Prüfung des essigsauren Quecksilberoxyduls.

Man erkennt das essigsaure Quecksilberoxydul als solches leicht am äusseren Ansehen, dem Verhalten bei allmäligem Erhitzen einer kleinen Probe in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe — es entwickelt anfangs Essigsäuredämpfe, dann Dämpfe von höchst widerlichem Geruche, und liefert ein Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen; ferner auf nassem Wege an dem Verhalten gegen Kochsalzlösung. Wird nämlich etwa 1 Grm. davon mit $\frac{1}{3}$ dem Gewichte nach reinem Chlornatrium und Wasser abgerieben, so entsteht ein dickes käsiges Coagulum, welches mit Wasser verdünnt und filtrirt ein Filtrat liefert, das durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung sich roth färbt durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd. Wird etwas von demselben Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf dadurch weder Färbung noch Fällung entstehen (Abwesenheit von Oxyd).

---

Phosphorsaures und weinsaures Quecksilberoxydul.

§ 440. In ähnlicher Weise wie das essigsaure Quecksilberoxydul, d. h. durch Wechselzersetzung, wird das phosphorsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum* = $3Hg^2O, cPO^5$ oder $PO^4, Hg^3$ = 695) und das weinsaure Quecksilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum tartaricum* — $2Hg^2O, \bar{T}$ oder ($C^4H^4O^6, Hg^2$ = 548) bereitet. Man wendet zur Darstellung des ersteren auf 12 Th. officineller salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. in Wasser gelöstes officinelles phosphorsaures Natron, zur Darstellung des zweiten auf 25 Th. salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit 1 Th. durch kohlensaures Natron neutralisirte Weinsäure an. Beide Präparate sind in Wasser ganz unlöslich und müssen, wenn vollkommen frei von Oxydsalzen, welche im Wasser ebenfalls nicht löslich sind, mit stark verdünnter Salzsäure digerirt, eine nach dem Abfiltriren quecksilberfreie Flüssigkeit liefern.

## 2. Quecksilber und Chlor.

Quecksilber geht mit Chlor zwei den beiden Oxyden entsprechende Verbindungen ein, nämlich **Quecksilberchlorid** (*Chloretum hydrargyricum*) und **Quecksilberchlorür** (*Chloretum hydrargyrosum*), welche beide zu den officinellen Quecksilbermitteln gehören.

### a. Quecksilberchlorid.

$HgCl = 135{,}5$ oder (wenn $Hg = 200$) $HgCl^2 = 271$.

(*Chloretum hydrargyricum, Hydrargyrum chloratum s. bichloratum corrosivum, Mercurius corrosivus, Sublimatum corrosivum.*)

Quecksilberchlorid.

§ 441. Das **Quecksilberchlorid** wurde ehemals ausschliesslich auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnen, daher auch die üblichen Namen: **Aetz-Sublimat**, **ätzendes Quecksilbersublimat**, auch **Sublimat** schlechthin. Zu diesem Behufe wird zunächst schwefelsaures Quecksilberoxyd bereitet, durch Erhitzen von metallischem Quecksilber mit etwas mehr als 2 Aequ. concentrirter Schwefelsäure auf 1 Aequ. Quecksilber (auf 5 Gewichtsth. Quecksilber 6 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure), bis eine herausgenommene kleine Probe von der trockenen Masse in verdünnter Salzsäure ohne Trübung sich löst, zum Beweise dass alles anfangs entstandene schwefelsaure Quecksilberoxydul in Oxyd übergegangen ist. Der Vorgang bei diesem Processe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen (unter Beibehaltung der älteren einfachen Atomwerthe der betreffenden Elemente, ebenso in den nachfolgenden Erörterungen):



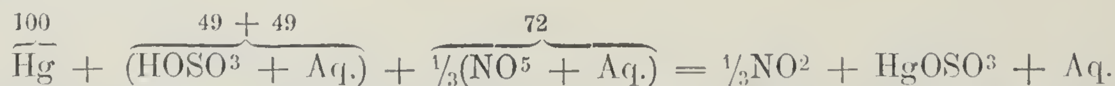
$$Hg + 2HOSO^3 = HgOSO^3 + SO^2 + 2HO.$$

Bereitung des Quecksilberchlorids auf trockenem Wege,

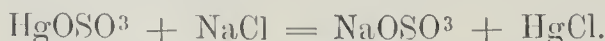
Ein Ueberschuss von Schwefelsäure ist nothwendig, weil während der Erhitzung bis nahe zum Siedepunkt der Schwefelsäure ein Theil der letzteren unverändert entweicht. Den dadurch bedingten Unsicherheiten, und ebenso den durch das Auftreten von schwefeliger Säure bedingten Unannehmlichkeiten kann man leicht entgehen, indem man auf 1 Aeq. Quecksilber nur 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (1 Gewichtsth. englische Schwefelsäure, welche man nachträglich mit gleichviel Wasser verdünnt, auf 2 Gewichtsth. Quecksilber), dagegen aber gleichzeitig reichlich $\frac{1}{3}$ Aeq. Salpetersäure (also auf 2 Gewichtsth. Quecksilber $1\frac{1}{2}$—2 Gewichtsth. officinelle Salpetersäure von 25 % Säuregehalt) anwendet (also in runden Zahlen: 10 Quecksilber, 5 conc. Schwefelsäure, 5 Wasser und 8 officinelle reine Salpetersäure). Die Oxydation des Metalles geht unter solchen Verhältnissen auf Kosten der Salpetersäure vor sich bei einer Temperatur, wo noch keine Schwefelsäure verdunsten kann. Nämlich:



$$\overbrace{Hg}^{100} + \overbrace{(HOSO^3 + Aq.)}^{49 + 49} + \overbrace{\tfrac{1}{3}(NO^5 + Aq.)}^{72} = \tfrac{1}{3}NO^2 + HgOSO^3 + Aq.$$



Das durch Verdunsten bis zur Trockne gewonnene wasserleere schwefelsaure Quecksilberoxyd wird mit dem halben Gewichte vollkommen trockenen Chlornatriums innig gemengt und das Gemenge in passenden Glasgefässen bei nicht allzuhoher Temperatur der Sublimation unterworfen, wobei durch Wechselzersetzung schwefelsaures Natriumoxyd und Quecksilberchlorid entstehen, nämlich:



$$HgOSO^3 + NaCl = NaOSO^3 + HgCl.$$

Das erstere bleibt mit dem angewandten Ueberschuss an Kochsalz am Boden des Erhitzungsgefässes, während das letztere sich verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Apparats sich condensirt. Der Ueberschuss an Kochsalz hat zum Zwecke, durch Vermehrung der Berührungspunkte die Wechselzersetzung zu erleichtern und vollständig zu machen.

Für pharmaceutische Laboratorien ist übrigens diese Bereitungsweise des Quecksilberchlorids auf trockenem Wege nicht wohl geeignet. Man stellt es hier am zweckmässigsten auf nassem Wege durch Krystallisation dar und erhält es hierdurch sogleich in einer für die Dispensation höchst bequemen Form. Zu diesem Zwecke wägt man in einer Porcellanmensur von passender Grösse oder auch in einem Setzkolben 13½ Gewichtsth. reine Chlorwasserstoffsäure von 25 % Säuregehalt (spec. Gewicht = 1,124 bei + 15° C.) ab, fügt dazu doppelt soviel reines Wasser, stellt das Gefäss in das Sandbad, erwärmt den Inhalt bis nahe zum Sieden und trägt dann 10 Theile mit Wasser zu einem dünnen Breie zerriebenes Quecksilberoxyd ein. Das Oxyd wird sehr schnell aufgenommen ($HgO + HCl + Aq. = HgCl + HO + Aq.$). Man filtrirt die heisse Flüssigkeit mit Anwendung eines ebenfalls erwärmten porcellanenen Filtrirtrichters in eine erwärmte passende Schaale ab und stellt dann zum Erkalten bei Seite. Nach 24 Stunden giesst man die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen ab und in die Mensur oder den Setzkolben zurück, fügt dazu von Neuem 10 Th. Salzsäure zu, erwärmt, trägt in ähnlicher Weise 7 Th. Quecksilberoxyd ein, verfährt dann wie im Vorhergehenden und fährt so fort, bis die zur Verarbeitung bestimmte Menge Quecksilberoxyds consumirt ist. Die Krystalle werden nach jedesmaliger Krystallisation in einem Verdrängungstrichter, dessen Ausflussöffnung mittelst eines hineingelegten Glasstöpsels oder etwas Schiessbaumwolle lose verstopft worden, gesammelt, zuletzt mit einer geringen Menge kalten destillirten Wassers übergossen und nach dem Abflusse aller Flüssigkeit auf weisses Fliesspapier, welches man auf Thonplatten (Dachziegel) ausgebreitet, ausgeschüttet und getrocknet. — Die Mutterlauge wird entweder durch Abdampfen concentrirt und dann von Neuem krystallisiren gelassen, oder was vorzuziehen ist, man verarbeitet sie unmittelbar zu weissem Präcipitat durch Fällung mit Salmiakgeist (vgl. § 443. 1).

auf nassem Wege.

§ 442. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilberchlorid ist wasserleer, enthält in 100 Th. 73,8 Quecksilber und 26,2 Chlor, wurde daher mit Unrecht ehemals salzsaueres Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum muriaticum*) genannt. Die Bezeichnung *bichloratum* der Pharmakopöen bezieht sich darauf, dass darin auf dieselbe Gewichtsmenge Quecksilber doppelt soviel Chlor als im *Hydrargyrum chloratum mite* enthalten ist; das Beiwort *corrosivum* bezieht sich auf den scharfen Geschmack (im Gegensatze zu dem zunächst geschmacklosen Calomel) und die das lebende organische Gewebe tödtende Wirkung, wenn es in concentrirter Form dem lebenden Organismus beigebracht wird, im Gegensatze zu dem solche Wirkung nicht hervorbringenden Quecksilberchlorür (Calomel), und sollte, um jede mögliche Verwechslung zu hindern, bei arzneilichen Präscriptionen nie fortgelassen werden.

Nomenclatur des Quecksilberchlorids.

Das durch Sublimation gewonnene Quecksilberchlorid kommt mehrentheils in Bruchstücken von schüsselförmigen, undurchsichtigen, weissen Massen vor, welche, mit einem harten Körper geritzt, einen mattweissen Strich zeigen, und gebrochen einen grobkörnigen Bruch darbieten. Das auf nassem Wege durch Krystallisation dargestellte Präparat bildet kleine, farblose, platte, vierseitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen (2 u. 2gliederig). Erhitzt, schmilzt es bei 265° C., kocht bei 295° und verflüchtet sich in weissen Dämpfen. Es bedarf bei 0° 16 Th., bei 20° 12 Th., bei 80° 4 Th., bei 100° 3 Th. Wasser zur Lösung. Noch viel reichlicher ist es in Weingeist und Aether löslich, indem es von kaltem Weingeist nur 2 1/3, von siedendem 1 1/6 Th., von Aether nur 3 Th. zur Lösung bedarf. Wird die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt, so geht das Quecksilberchlorid zum grossen Theil in den Aether über. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und giebt beim Verdunsten in der Wärme quecksilberchloridhaltige Dämpfe aus, daher dabei Vorsicht anzu-

Dessen Eigenschaften.

wenden. Chloralkalimetalle, z. B. Kochsalz, heben die saure Reaction auf, indem neutrale Chlorsalze entstehen (vgl. unten), es wird daher auch bei Gegenwart solcher Chloralkalimetalle vom kalten Wasser in grösserer Menge gelöst, als von blossem Wasser. Wird die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids dem Licht ausgesetzt, so erleidet ersteres allmälig eine Zersetzung, es wird Sauerstoffgas entbunden, Chlorwasserstoff erzeugt und Quecksilberchlorür fällt nieder. Durch gleichzeitige Anwesenheit organischer Substanzen wird diese Zersetzung beschleunigt, besonders bei vorhandener alkalischer Reaction, während dagegen die Anwesenheit von freier Salzsäure und von Chloralkalimetallen die Zersetzung entweder vollständig verhindert oder doch sehr verlangsamt. — Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird Quecksilberchlorid nicht zersetzt, von letzterer Säure aber in der Wärme in reichlicher Menge gelöst, und krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung in schönen Krystallen aus. Auch beim Erhitzen mit Phosphorsäure bis zur Verflüchtigung erleidet es keine Zersetzung. Schwefeligsäuregas in eine erwärmte verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid geleitet, ruft die Entstehung von Quecksilberchlorür, welches krystallinisch sich abscheidet, und von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche gelöst bleiben, hervor (Wöhler). Die Reaction geht unter Theilnahme von Wasser nach folgender Gleichung vor sich: $2HgCl + HO + SO^2 = Hg^2Cl + HCl + SO^3$. Eine ähnliche Umwandlung ruft auch unter Einwirkung direkten Sonnenlichtes Oxalsäure hervor (Uloth). — Wässerige Chlorwasserstoffsäure und ebenso wässerige Cyanwasserstoffsäure lösen es in viel grösserer Menge als reines Wasser; beim Verdunsten der Lösung bleibt aber in beiden Fällen reines Quecksilberchlorid zurück. — Eiweiss ruft in Quecksilberchloridlösung einen reichlichen käsigen Niederschlag hervor, daher auch die Anwendung des ersteren bei Vergiftungen durch dieses starke Metallgift; hydratisches Schwefeleisen, mit Magnesia gemengt, ist aber, wenn es eben so schnell zur Hand sein kann, jedenfalls noch wirksamer, indem dadurch das Quecksilberchlorid sogleich in unschädliches Schwefelquecksilber übergeführt wird.

Verhalten des Quecksilberchlorids, gegen Reagentien.

Gegen viele Reagentien verhält sich Quecksilberchloridlösung einer Quecksilberoxydlösung ähnlich, so gegen kaustische und einfach-kohlensaure Alkalien, gegen Schwefelwasserstoff, Iodkalium, Zinnchlorür und metallisches Kupfer; gegen andere aber verschieden, so gegen phosphorsaure, kleesaure, schwefelsaure und zweifach-kohlensaure Alkalien, welche die verdünnte Quecksilberchloridlösung zunächst ungetrübt lassen. Auch kohlensaurer Baryt, welcher aus Quecksilberoxydlösung das Quecksilber vollständig fällt, verhält sich indifferent. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, ist ebenfalls ohne Wirkung, schwefelige Säure dagegen fällt, wie schon erwähnt, aus der Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür aus, besonders in der Wärme. Der Niederschlag erscheint krystallinisch. Aehnlich verhält sich Ameisensäure, doch ist hier bei Gegenwart von viel Chlorwasserstoffsäure und von Chloralkalimetallen die Reduction mehr oder weniger unvollständig und fällt wohl auch ganz aus. Aehnlich wirkt phosphorige Säure. — Metallisches Zink verhält sich gegen Quecksilberchloridlösung ähnlich wie gegen salpetersaure Quecksilberoxydlösung; ist aber gleichzeitig eine freie Säure (Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure) vorhanden, so sind die Erscheinungen anderer Art. Es findet keine Gasentwickelung statt, das Zink amalgamirt sich und wird silberähnlich glänzend. Wenn die freie Säure Schwefelsäure oder Salpetersäure ist, so wird gleichzeitig Quecksilberchlorür abgeschieden, auf welches das Zink ohne Wirkung ist.

**Quecksilberchloridsalze.**

**Basisches Quecksilberchlorid.**

Das Quecksilberchlorid geht mit anderen Chlorverbindungen mannigfache krystallisirbare Verbindungen ein, so liefert es mit Chlorwasserstoff die Verbindung HgCl2HCl. Mit den Chloralkalimetallen vereinigt es sich zu Chlorsalzen, worin das Chloralkalimetall gleichsam die Base, das Quecksilberchlorid die Säure darstellt. Das sogenannte Alembrothsalz (*Sal Sapientiae*) ist eine derartige Verbindung = AmCl,HgCl + HO, also aus je 1 Aeq. Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Wasser bestehend. Es vereinigt sich auch mit Quecksilberoxyd, und zwar in mehreren Verhältnissen, damit die verschiedenen sogenannten Quecksilberoxychloride oder sauerstoffbasischen Chloride erzeugend. Es gehören z. B. dahin die Niederschläge, welche beim Zusammenbringen von Auflösungen von säurefreien fixen Alkalien (z. B. Kalkwasser) in unzureichender Menge oder von einfach-kohlensauren Alkalien in der Kälte mit Quecksilberchloridlösung entstehen und im äusseren Ansehen, in gewissen Fällen auch in der Zusammensetzung verschieden sind, je nachdem das alkalische Salz in grösserem oder geringerem Verhältnisse angewandt wird. Daher auch die verschiedenen näheren Bezeichnungen Quecksilberdi-, tri-, und tetraoxychlorid, oder zwei-, drei- und vierfachsauerstoffbasisches Quecksilberchlorid.*) Enthält die Quecksilberchloridlösung nebenbei viel freie Salzsäure, so erzeugt kohlensaures Kali, wenn es in Ueberschuss zugesetzt wird, keinen Niederschlag. Verdünnte Lösungen von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron erzeugen in einer ebenfalls verdünnten Quecksilberchloridlösung sogleich nur eine unbedeutende weissliche Trübung, und erst nach einiger Zeit entsteht ein braunrother Niederschlag von Quecksilberoxychlorid. — Der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn Schwefelwasserstoffwasser in unzureichender Menge zu einer Quecksilberchloridlösung zugemischt wird, ist schwefelbasisches Quecksilberchlorid = HgCl2HgS.

**Bohlig' Reagens.**

*) Eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid in Wasser (1 : 30), welche unter Umschütteln tropfenweise mit einer verdünnten Lösung (1 : 50) von kohlensaurem Kali bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzt worden, wird als Reagens (Bohlig's Reagens) zur Erkennung geringer Spuren von Ammon und Ammonsalzen im Wasser benutzt (vgl. S. 63). Es ruft in solchem Wasser sofort eine milchigweisse Trübung hervor durch Bildung von Amido-Quecksilberchlorid (vgl. Zeitschrift für anal. Chemie II, S. 199), oder, genauer ausgedrückt, einer Verbindung von Mercurammoniumchlorid mit Quecksilberoxyd = $N^{H2}_{Hg^2}Cl + 2HgO$ oder wenn Hg = 200 und O = 16) = $N^{H2}_{Hg}Cl$, HgO.

---

**Erkennung des Quecksilberchlorids.**

Man erkennt das Quecksilberchlorid als solches auf trockenem Wege: an seinem Verhalten beim Erhitzen in einem engen Probircylinder, theils für sich allein, theils mit Natronkalk oder Eisenfeile — für sich allein erhitzt, schmilzt es und sublimirt vollständig; mit Natronkalk oder Eisenfeile erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber; — auf nassem Wege: an dem Verhalten zu Wasser und dem weitern Verhalten der wässerigen Lösung gegen Reagentien — mit der zwanzigfachen Menge Wasser übergossen und erwärmt, wird es vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, durch wenig aufgelöstes Iodkalium roth, durch viel mit freier Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung erst weiss, dann grau, durch Höllensteinlösung käsig weiss gefällt wird, welcher letztere Niederschlag beim Hinzufügen von Salpetersäure nicht verschwindet. Wird ein wenig von der Lösung auf blankes Kupfer, nachdem dieses vorher mit etwas reiner Salzsäure benetzt worden, getröpfelt, so entsteht alsbald eine Schwärzung und beim Reiben mit weichem Papier eine scheinbare Versilberung des Kupfers. — Vom Quecksilberbromid, welches alle eben erwähnten Erscheinungen in gleicher Weise darbietet, unterscheidet sich das Quecksilberchlorid zunächst darin, dass eine Auflösung desselben in 16—20 Th. heissen Wassers beim Erkalten nichts absetzt, während das in kaltem Wasser viel weniger lösliche Quecksilberbromid beim Erkalten einer in diesen Verhältnissen bereiteten wässerigen Lösung zum grossen Theile herauskrystallisirt. Auch wird die Lösung des letzteren durch Chlorwasser gelb gefärbt.

**Unterscheidung des Quecksilberchlorids vom Quecksilberbromid.**

Die Reinheit des Quecksilberchorids ergiebt sich hinreichend aus der vollständigen Löslichkeit in 3 Th. kochenden Wassers und dem Nichtgetrübtwerden

Prüfung auf Reinheit.

dieser Lösung beim Zusatze von höchstrectificirtem Weingeist und darauf von Aether. Das sublimirte Präparat enthält übrigens fast immer Spuren von Quecksilberchlorür, welche bewirken, dass die Lösung nicht vollkommen wasserklar erscheint.

---

*Hydrargyrum aethylo-chloratum.*

Eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberaethyl (vgl. S. 277) ist neuerdings unter dem Namen *Hydrargyrum aethylo-chloratum* (Quecksilberaethylchlorid, Aethylsublimat) in arzneiliche Anwendung gekommen. Sie wird bereitet durch unmittelbares Zusammenbringen von Quecksilberaethyl mit einer weingeistigen Quecksilberchloridlösung. Es entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag, welcher die genannte Verbindung ist und deren Zusammensetzung den Verhältnissen HgAe,HgCl oder, nach der neuern Schreibweise (wenn Hg = 200 und C = 12), Hg ($C^2H^5$) Cl = 264,5 entspricht. Das Quecksilberaethylchlorid bildet weisse glänzende, schuppige Kryställchen von eigenthümlichem aetherischen Geruche, welche erwärmt schon bein + 40° C. verdampfen, ohne vorher zu schmelzen, und sublimiren. Auf Platinblech rasch erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme unter Entwickelung von widerlich riechenden Dämpfen. Es ist in Wasser und Aether wenig, in siedendem Weingeist reichlich und vollständig löslich und krystallisirt beim Erkalten vollständig aus. Die Lösung reagirt neutral, erleidet durch Lösungen von Zinnchlorür, Iodkalium und Alkali keine Reaction, fällt nicht Eiweislössung. Es wirkt sehr giftig, muss daher und wegen seiner grossen Flüchtigkeit mit aller Vorsicht gehandhabt werden (vgl. Wiggers' Jahresber. 1872 S. 334 und 1873 S. 291 u. ff.).

---

Verschiedene Bedeutung des Namens: weisses Präcipitat.

§ 443. Weisses Quecksilber-Präcipitat, *Mercurius praecipitatus albus*. Mit diesem Namen sind im Laufe der Zeit zwei von einander sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der arzneilichen Wirkung ganz verschiedene Quecksilberpräparate bezeichnet worden, welche zunächst durch ihr Verhalten gegen Säuren sich unterscheiden. Das eine, in Säuren unlöslich, ist auf nassem Wege bereitetes Quecksilberchlorür (vgl. § 444 b), und gehört demnach zu den milden Quecksilbermitteln; das andere ist in Säuren löslich, enthält Quecksilberchlorid als Bestandtheil und gehört somit zu den höchst giftigen Quecksilberpräparaten. Für dieses letztere ist auch gegenwärtig vorzugsweise die obige Benennung üblich, doch ist es, wegen der so ausserordentlich verschiedenen arzneilichen Wirksamkeit, unerlässlich, bei Anfertigung von arzneilichen Präscriptionen, in welchen jene einfache Bezeichnung gebraucht wird, die grösste Vorsicht zu beobachten, und in solchem Falle das letztere Präparat nur dann zu dispensiren, wenn es allein um äussere Anwendung sich handelt. — Vom löslichen weissen Präcipitat giebt es aber ebenfalls wieder zwei Arten; welche jedoch in der Arzneikunde zu gleichen Zwecken ohne Unterschied gebraucht werden. Sie werden in Betreff ihres verschiedenen Verhaltens in der Wärme zunächst durch die Namen nicht schmelzbares und schmelzbares weisses Präcipitat unterschieden.

Nicht-schmelzbares lösliches weisses Präcipitat.

1) Das nicht schmelzbare weisse Präcipitat *Hydrargyrum praecipitatum album* Ph. Germ. 1872 (*Hydrargyrum amidato-bichloratum Ph. Bor., Hydrargyrum bichloratum ammoniatum Ph. Austr.*) wird bereitet, indem man eine filtrirte kalte Lösung von 2 Th. Quecksilberchlorid in der 20fachen Menge reinen Wassers unter Umrühren oder Schütteln in ein Gefäss, worin 3 Th. offic. Salmiakgeistes enthalten, einträgt und schliesslich mittelst eines Streifens rothen Lackmuspapiers, welchen man mit der Mischung benetzt, sich von dem Vorherrschen des Ammoniaks überzeugt, gegenfalls aber nachträglich etwas

davon hinzufügt und nochmals schüttelt. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst oder zieht die überstehende Flüssigkeit, welche Chlorammonium in Auflösung enthält, mittelst einer heberförmigen gebogenen Glasröhre ab, bringt dann den Niederschlag auf ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand*), zwischen welchen beiden ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, lässt gut abtropfen, giesst dann von Neuem etwas destillirtes Wasser, zu welchem etwas Salmiakgeist zugesetzt worden, auf, lässt wieder abtropfen und wiederholt dieses noch 2—3 Mal. Den auf diese Weise gut ausgesüssten und abgetropften Niederschlag bringt man nun auf unglasirte Thonplatten und stellt diese, gegen Staub wohl geschützt, an einem mässig warmen Orte zum vollständigen Austrocknen hin. — Der ausgetrocknete Niederschlag wird dem Gewichte nach etwas weniger betragen, als man Quecksilberchlorid in Arbeit genommen, und zwar von 8 Th. des letzteren gegen 7½ Th.

*) Selbstverständlich bleiben die Seihetücher ausschliesslich gleicher Verwendung vorbehalten, werden daher nach dem Austrocknen in Papier eingehüllt und letzteres mit dem Namen des Präparats signirt. Bei einer Arbeit in kleinem Maassstabe, so z. B. bei Verwendung von 100 Grm. Quecksilberchlorid, kann man deren Gebrauch umgehen und unter Anwendung eines porcellanenen Filtrirtrichters eines doppelten Filters sich bedienen, welches nach Aussüssen des Inhalts und vollständigem Abtropfen nebst Inhalt auf einer Thonplatte ausgebreitet in der angegebenen Weise zum Trocknen hingestellt wird.

Dessen Zusammensetzung

Das Präparat ist blendend weiss, verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, vollständig, ohne vorher zu schmelzen, und enthält, wie, nach vollständiger Austrocknung, aus seinem Verhalten in einem Strome darübergeleiteten trocknen Wasserstoffgases hervorgeht, keinen Sauerstoff in seiner Zusammensetzung. Diese letztere entspricht, wie zuerst Kane nachgewiesen und Ullgren bestätigt hat, der empirischen Formel $Hg^2ClNH^2$, welche für die procentische Zusammensetzung 79,5 Quecksilber, 14,1 Chlor, 5,6 Stickstoff und 0,8 Wasserstoff ergiebt. Darüber aber, wie diese Elemente zunächst näher mit einander verbunden, sind die Ansichten verschieden, doch stimmen sie darin überein, und es steht auch mit der Leichtlöslichkeit des Präparates in Säuren, sogar in Essigsäure, im Einklang, dass das Chlor darin ganz oder zum Theil im Zustande von Quecksilberchlorid und nicht als Quecksilberchlorür enthalten sei. Die preussische Pharmakopöe, welche, wie oben erwähnt, das Präparat *Hydrargyrum amidato-bichloratum* nannte, betrachtete es demgemäss nach dem Vorgange von Kane als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber (Quecksilberamidid), entsprechend der rationellen Formel $Hg\,Cl + Hg\,NH^2$ oder $HgCl, HgAd$. Der Vorgang bei der obigen Bereitungsweise des Präparates würde demnach folgender Gleichung entsprechen:

kann auf verschiedene Weise ausgedrückt werden.



$$2HgCl + 2NH^3 + Aq. = HgCl, HgNH^2 + NH^4Cl + Aq.$$

Die eine Hälfte des Chlors des angewandten Quecksilberchlorids findet sich also im Präcipitate, die andere Hälfte in Flüssigkeit als Chlorammonium oder Salmiak.

Andere rationelle Formeln sind:

a) $HgCl, N^{H^2}_{Hg}$, d. h. Quecksilberchlorid mit Ammoniak, in welchem letzteren 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber vertreten wird (R. Wagner).

b) $N^{H^2}_{Hg^2}Cl$, d. h. Chlorammonium, worin im Ammonium 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Quecksilber vertreten sind, also Bimercurammoniumchlorid (Hofmann). — Diese Zusammensetzungsweise ist die gegenwärtig fast all-

gemein angenommene und wird durch die moderne Formel (worin Hg = 200) Cl,$NH^2Hg$ = 251,5 ausgedrückt.

c) HgCl,$NH^4Cl$ + $NHg^3$, d. h. eine Verbindung von Alembrothsalz mit Trimercuramin oder Stickstoffquecksilber (Rammelsberg).

Verhalten des weissen Präcipitats in der Wärme;

Beim Erhitzen wird das in Rede stehende weisse Präcipitat zersetzt. Geschieht die Erhitzung in einem engen Probircylinder und etwas rasch, so entweicht ein Gemenge aus Ammoniakgas und Stickgas, und im kältern Theile des Cylinders lagert sich Quecksilberchlorür ab, welches meistens durch die nachträgliche Einwirkung des Ammoniaks etwas grau gefärbt ist Wird die Erhitzung sehr allmälig in einer Retorte vorgenommen, so sind, wie zuerst Mitscherlich gezeigt, die Erscheinungen anderer Art: es entweicht zuerst nur Ammoniak, später gleichzeitig Ammoniak und Zweifach-Quecksilberchlorid-Ammoniak (2HgCl,$NH^3$ oder HgCl, $N^{H^3}_{Hg}Cl$, d. h. Quecksilberchlorid mit Monomercurammoniumchlorid verbunden), welches durch seine Schmelzbarkeit leicht vom Quecksilberchlorür zu unterscheiden ist, und es bleibt in der Retorte ein rother Körper zurück, welcher bei noch stärkerem Erhitzen in Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber und Stickgas zerfällt, und eine Verbindung ist von Quecksilberchlorid mit Trimercuramin oder Stickstoffquecksilber. Diesen Zersetzungsvorgängen entsprechend kann das nicht schmelzbare weisse Präcipitat daher auch aufgefasst werden als eine ammoniakhaltige Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak mit Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff, also

d) $NH^3$(HgCl,$NH^3$ + 2HgCl,$NHg^3$),

welche Formel ausserdem noch den Vorzug für sich hat, dass deren eben genannte Zersetzungsproducte und Componente alle in isolirter Form bekannt sind.

Das Einfach-Quecksilberchlorid-Ammoniak = HgCl,$NH^3$ oder Monomercurammoniumchlorid = $N^{H^3}_{Hg}Cl$ wird erhalten, wenn man zu einer bis zum Kochen erhitzten Mischung aus Salmiaklösung und Salmiakgeist so lange von einer Quecksilberchloridlösung zutröpfelt, als der anfangs entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst. Beim Erkalten sondert sich die Verbindung in Krystallen aus. — Zweifach-Quecksilberchlorid-Ammoniak = 2HgCl,$NH^3$ oder Quecksilberchlorid-Monomercurammoniumchlorid = HgCl,$N^{H^3}_{Hg}Cl$ erhält man durch Destillation von Quecksilberoxyd mit Salmiak. Die bei + 310° siedende Verbindung lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, überdestilliren, wird aber beim Kochen mit Wasser zerlegt (Mitscherlich). — Die Verbindung 2HgCl,$NHg^3$ erhält man am reinsten, wenn man weisses Präcipitat in einem Metallbade so lange erhitzt, bis sich etwas Quecksilberchlorür sublimirt hat. Es sieht ganz wie krystallinisches Quecksilberoxyd aus, wird durch Wasser, Kalilösung, concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt, wird aber durch concentrirte Salzsäure in der Siedehitze zu Quecksilberchlorid und Chlorammonium gelöst. In Betreff des Stickstoffquecksilbers oder Trimercuramins vgl. S. 792.

gegen Wasser u. s. w.

Mit dieser Zusammensetzungsweise des nicht schmelzbaren weissen Präcipitats steht ferner auch dessen Verhalten zu Wasser, Iod-, Chlor-, Schwefel- und Sauerstoffalkalimetallen in gutem Einklange. Kaltes Wasser nämlich löst vom weissen Präcipitat nichts auf, wird es aber damit gekocht, so wird es gelb, während gleichzeitig Ammoniak entweicht und das Wasser Chlorammonium aufnimmt. Es wird also hierbei das Quecksilberchlorid-Ammoniak unter Theilnahme von Wasser zersetzt und Quecksilberoxyd erzeugt, welches mit Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff verbunden den gelben Körper (HgO 2HgCl,$NHg^3$) constituirt. Iodkalium unter gleichen Verhältnissen giebt Quecksilberiodid, Ammoniak und Kaliumoxyd. Chlorkalium giebt Ammoniak, Kaliumquecksilberchlorid und bei anhaltendem Kochen einen gelben Rückstand. Schwefelbaryum giebt Ammoniak, Chlorbaryum und Schwefelquecksilber. Kali giebt Ammoniak, Chlorkalium und ebenfalls den gelben Körper. — Chlor (als Gas und in conc. wässeriger Lösung) und Brom treiben aus dem weissen Präcipitat allen Stickstoff in Gasform aus, Iod dagegen ruft die Bildung von Iodstickstoff (vgl. S. 152) hervor und giebt dadurch zu gefährlichen Explosionen Veranlassung, daher solches Zusammenbringen sorgfältig vermieden werden muss (V. Schwarzenbach; vgl. Pharmac. Centralbl. 1862 S. 750).

2) Das schmelzbare weisse Quecksilberpräcipitat, oder *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum* der älteren Pharmakopöen, wird gewonnen, indem man zu einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und Cloranmonium unter Umrühren so lange aufgelöstes kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zufügt, als noch eine Fällung stattfindet. Der Niederschlag, auf gleiche Weise wie der vorhergehende gesammelt, erfordert, um das gebildete Chlornatrium und das grosse Uebermaass an Chlorammonium zu entfernen, ein längeres Aussüssen, und ist dadurch mehr oder minder grossen Veränderungen in Betreff seiner Zusammensetzung unterworfen. Dadurch, dass man anstatt des kohlensauren fixen Alkalis kohlensaures Ammon als Fällungsmittel anwendet, wird dieser Uebelstand zwar zum Theil beseitigt, jedoch auch auf diese Weise keinesfalls ein constantes Product erzielt, wie aus den Untersuchungen von Krug hervorgeht. Um ein Präparat von gleichbleibender Beschaffenheit zu erlangen, ist demnach das neuere Verfahren dem älteren jedenfalls vorzuziehen, ausserdem ist dasselbe auch ökonomischer und einfacher in der Ausführung. Das schmelzbare weisse Präcipitat ist übrigens ärmer an Quecksilber und reicher an Chlor, als das nicht schmelzbare, auch ist ein Theil des Quecksilbers darin als Oxyd, und zwar höchst wahrscheinlich als halbbasisches Quecksilberchlorid ($2HgCl, HgO$), enthalten, auch scheint die Schmelzbarkeit durch einen Gehalt an Chlorammonium, welches in der Hitze die Bildung von Alembrothsalz veranlasst, bedingt zu sein. In einem mittelst kohlensauren Ammons erzeugten Präparate habe ich in 100 Th. 69,474 Quecksilber, 21,2999 Chlor, 3,999 Ammoniak und 2,2971 Wasserbestandtheile gefunden, was der empirischen Formel $2HgCl, HgO + NH^4Cl$ entspricht.

Schmelzbares weisses Präcipitat.

---

Man erkennt das officinelle ammoniakalische lösliche weisse Quecksilberpräcipitat im Allgemeinen als solches und in Betreff seiner Reinheit an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech — es verdampft ohne vorher zu schmelzen ohne Rückstand, und gegen verdünnte Salzsäure — es wird leicht und vollständig gelöst (wesentlicher Unterschied vom unlöslichen weissen Quecksilberpräcipitat oder Calomel, vgl. § 444b) zu einer Flüssigkeit, welche gegen blankes Kupfer, Schwefelwasserstoff und Iodkalium sich genau wie eine Quecksilberchloridlösung verhält, durch Kalilösung aber zunächst weiss getrübt wird. Beim Erwärmen des Gemisches entweicht Ammoniak, durch den Geruch wahrnehmbar, und der Niederschlag färbt sich gelb.

Erkennung des löslichen weissen Präcipitats überhaupt.

## b. Quecksilberchlorür.

$Hg^2Cl = 235{,}5$ oder (wenn $Hg = 200$) $Hg^2Cl^2 = 471$.

(*Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum chloratum mite, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis, Panchymagogum mercuriale s. minerale, Aquila coelestis s. alba, Filius Majae, Manna Metallorum, Leo mitigatus.*)

§ 444. Das Quecksilberchlorür, gewöhnlich Calomel, auch versüsstes Quecksilbersublimat genannt, kann ebenfalls sowohl auf trockenem (Sublimation), als auch auf nassem Wege (Präcipitation) bereitet werden, doch wird in der Arzneikunde dem ersteren der Vorzug gegeben. Bei gleicher Reinheit herrscht übrigens in chemischer Beziehung zwischen den beiden Präparaten nicht die geringste Verschiedenheit ob, und wenn rücksichtlich der arzneilichen Wirksamkeit eine solche wirklich beobachtet worden ist, so hatte sie gewiss nur in dem verschiedenen Grade der mechanischen Zertheilung ihren Grund, welche bei dem durch Sublimation gewonnenen Präparat nicht so leicht und in so hohem Grade und von so stetiger Gleichmässigkeit erzielt werden kann, als bei dem

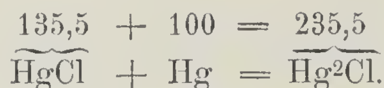
Quecksilberchlorür.

auf nassem Wege durch Wechselzersetzung dargestellten Producte, daher letzteres in arzneilicher Beziehung eigentlich den Vorzug verdiente.

Diese beiden Bereitungsweisen sind nun folgende:

Bereitung des Quecksilberchlorürs durch Sublimation.

a) Auf trockenen Wege: Vier Theile Quecksilberchlorid werden in einem Porcellanmörser von passender Grösse mit derjenigen Vorsicht, welche die Handhabung eines so giftigen Körpers erfordert, zu Pulver zerrieben, darauf drei Theile reines Quecksilber zugefügt und das Ganze so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Um hierbei das gefahrbringende Stauben zu verhüten, und andererseits auch die Wechselwirkung zu erleichtern, ist es gut, die Masse von Zeit zu Zeit mit höchst rectificirtem Weingeist anzufeuchten. Sobald der eben bemerkte Zeitpunkt eingetreten ist, schüttet man die Mischung in eine möglichst flache Porcellanschaale, breitet sie möglichst gleichmässig aus, bedeckt die Schaale mit einem Porcellanteller, setzt sie in ein Sandbad und erhitzt allmälig stärker, bis alle Feuchtigkeit entwichen und die graue Farbe der Mischung durch die ganze Masse hindurch in eine hellgelbe übergegangen ist, was darauf hinweist, dass das Quecksilber vom Quecksilberchlorid chemisch aufgenommen und letzteres dadurch in Quecksilberchlorür übergegangen ist, nämlich:



$$\underbrace{\text{HgCl}}_{135,5} + \underbrace{\text{Hg}}_{100} = \underbrace{\text{Hg}^2\text{Cl}}_{235,5}.$$

Vergleicht man das durch diese Gleichung ausgedrückte Verhältniss von 135,5 : 100 mit dem obigen von 4 : 3, so ergiebt sich bei letzterem allerdings ein kleiner Ueberschuss an Quecksilber, denn 135,5 : 100 = 4 : 2,952. Dieser geringe Ueberschuss ist ohne allen Nachtheil, denn er wird bei der soeben angegebenen, der Sublimation vorangehenden Erhitzung verflüchtigt und sichert ausserdem vor zurückbleibendem unveränderten Chlorid. Das in der vorhergehenden Weise erzeugte Quecksilberchlorür wird nun in eine Retorte von grünem Glase und passender Grösse, deren Hals bis auf 8—10 Zoll von der Biegung abgesprengt worden, gefüllt, die Retorte selbst in einer nicht allzuweiten Kapelle mit Sand umgeben, und zwar so, dass der Sand eine etwa ½ Zoll hohe Schicht unter dem Boden der Retorte bildet und oberhalb bis fast an den Hals der Retorte reicht. Man giebt nun Feuer unter die Kapelle und steigert dieses allmälig so weit, bis weisse Dämpfe aus der Mündung des horizontal gestellten Retortenhalses, welche mit einem Kreidestöpsel lose verschlossen ist, zu entweichen beginnen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man behutsam den Sand bis zum Niveau des Inhalts und fährt mit der Unterhaltung eines starken Feuers fort, bis der Boden der Retorte leer erscheint, was man leicht erkennen kann, wenn man von zwei entgegengesetzten Seiten den Sand hinweggräumt und mit einem brennenden Spahn beleuchtet. Man nimmt nun alles Feuer hinweg, lässt die Kapelle etwas abkühlen, hebt nach einiger Zeit die noch sehr heisse Retorte aus dem Sandbade heraus, setzt sie auf einen Strohkranz und umhüllt den obern Theil, so weit das Sublimat reicht, mit einem kalten nassen Tuche, wodurch das Glas zerspringt und sich dann leicht vom Sublimat ablösen lässt, oder man stellt sie durch mehrere Tage bei Seite, wo dann die Trennung des Sublimats vom Glase leicht von selbst vor sich geht, in Folge der ungleichen Zusammenziehung des Sublimats und des Glases (Fr. Mohr).

Bei Arbeiten in kleinem Maassstabe (z. B. bei Verwendung von nur 180 Grm. Aetzsublimat und 135 Grm. Quecksilber) kann die Sublimation in einem Arzneiglase mit ebenem und dünnem Boden, welches von der Mischung nur bis zum dritten Theile angefüllt und dann mit einem Kreidestöpsel lose verschlossen wird, vorgenommen werden. Man setzt das beschickte Glas in einen irdenen Tiegel von angemessener Grösse auf eine Unterlage von Sand, so dass die Mündung des Glases aus dem Tiegel hervorragt und der Raum zwischen den Wandungen des Tiegels und dem Glase etwa ½ Zoll beträgt. Man umgiebt das Glas bis etwa oberhalb der Füllung mit Sand und dann bis zum Rande des Tiegels mit gesiebter Holzasche. Der also beschickte Tiegel wird in einem Windofen auf einen Ziegelstein gestellt, durch Umgeben mit feurigen Kohlen allmälig bis zum

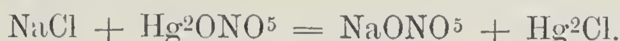
Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis bei Einführung eines etwas erwärmten massiven Glasstabes nichts mehr am Boden des Glases wahrgenommen werden kann. Man nimmt hierauf das Feuer hinweg und lässt erkalten.

Während der Operation hat man besonders darauf zu achten, dass sich die Oeffnung des Gefässes durch aufsublimirendes Calomel nicht verschliesse, überhaupt muss die Erhitzung so geleitet werden, dass bei zuweiligem Emporheben des Kreidestöpsels Dämpfe nicht in erheblicher Menge aus dem Glase herausströmen.

Bereitung des Calomels auf nassem Wege.

b) Auf nassem Wege. Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege durch Fällung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber mittelst Salpetersäure mit einer Auflösung von Kochsalz findet man bereits in Boerhave's *Elementa Chemiae* (1732) angegeben, wo das Präparat *Mercurius praecipitatus albus* genannt und von Boerhave zu 5 Gr. *pro dosi* als Abführmittel empfohlen wird, was daher nicht mit dem Präparat verwechselt werden darf (wie z. B. von C. H. E. Bischoff in seinem Handbuche der Arzneimittellehre B. 2, S. 465), welches gegenwärtig fast allgemein diesen Namen führt (vgl. S. 802). Auch Spielmann in seiner *Pharmacopoea universalis* hat das gefällte Quecksilberchlorür unter gleichem Namen mit dem Synonym *Mercurius cosmeticus Suecorum* aufgenommen. Ph. Gall. führt ebenfalls die Bezeichnung *Précipité blanc* als Synonym mit *Protochlorure de Mercure par précipitation* an. Wo daher in französisch abgefassten Arzneiverordnungen (Recepten) der Ausdruck *Précipité blanc* gebraucht ist, darf stets nur dieses letztere Präparat dispensirt werden. — Man verfährt wie folgt:

Ein Theil Chlornatrium (Kochsalz) wird in der vierfachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung in ein geräumiges gläsernes, porcellanenes oder glasirtes irdenes Gefäss einfiltrirt und in das Filtrat unter Umrühren oder Umschütteln 40 Th. officinelle salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit (vgl. S. 796) allmälig eingetragen. Durch Wechseltausch entsteht salpetersaures Natron und Quecksilberchlorür, nämlich:



$$NaCl + Hg^2ONO^5 = NaONO^5 + Hg^2Cl.$$

Das erstere bleibt nebst der überschüssigen Salpetersäure und dem überschüssigen Kochsalz gelöst, letzteres fällt im Zustande eines sehr weissen zarten Pulvers nieder. Dadurch, dass man die Quecksilberlösung in die Kochsalzlösung einträgt und diese letztere auch etwas in Ueberschuss anwendet, wird die Fällung von basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz verhindert. — Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit bald ab, giesst auf den Bodensatz von Neuem Wasser, lässt abermals absetzen u. s. w., und wiederholt dies noch mehrmals. Man sammelt darauf den Niederschlag, je nach der Menge, entweder in einem doppelten Filter von weissem Fliesspapier oder in einem doppelten Seihetuche aus gebleichter Leinwand mit einem dazwischen gelegten Bogen Fliesspapier, lässt gut abtropfen und süsst durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser so lange aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Der Niederschlag wird dann auf unglasirte Thonplatten vertheilt und an einem warmen Orte bei Ausschluss des Lichts vollständig trocken werden gelassen.

Ph. Austr. VI. hat *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione paratum* aufgenommen, schreibt aber zu dessen Bereitung das Wöhler'sche Verfahren vor (vgl. S. 800, ferner Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 90, S. 124 u. B. 96, S. 335 und ff.).

Eigenschaften des sublimirten Calomels.

§ 445. Das sublimirte Quecksilberchlorür stellt schwere (spec. Gew. = 7,7), sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen, glasglänzenden weissen Massen dar, mit einem Stiche ins Gelbliche, besonders nach dem Striche mit einem harten Körper, von ausgezeichnetem faserigen krystallinischen Gefüge, concentrisch faserigem Bruche; verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, in weissen Dämpfen, ohne vorher zu schmelzen.

Dessen Verwandlung in Pulver.

Behufs der arzneilichen Verwendung muss es zunächst in das feinste Pulver verwandelt werden. Dies geschieht am zweckmässigsten auf einem Reibsteine von hartem Gesteine (Basalt, Grünstein, feinkörniger Granit) mit einem Laufer aus gleichem Material und destillirtem Wasser. Das Reiben selbst muss so lange fortgesetzt werden, bis das Präparat zwischen den Fingern durch und durch als

unfühlbares Pulver sich darstellt. Die Menge von dem Sublimate, welche auf einmal auf den Reibstein zu nehmen ist, richtet sich natürlich nach der Grösse des letztern, darf aber jedenfalls 2 Pfund nicht übersteigen. Bei kleinen Mengen und in Ermangelung eines passenden Reibsteins kann man sich auch eines flachen Mörsers von unglasirtem Porcellan bedienen. Reibsteine oder Reibschaalen aus Marmor oder Serpentin sind aber durchaus untauglich. Das gewonnene feine Pulver wird hierauf in einer Porcellanschaale oder Porcellanmensur mit Ausguss mit mehr Wasser angerührt, auf ein zweifaches Filtrum von weissem Fliesspapier oder ein doppeltes Seihetuch von gebleichter Leinwand mit dazwischen gelegtem Fliesspapier gebracht, und nach Abfluss des Wassers, wenn nöthig, durch Aufgiessen von frischem Wasser auf das Sorgfältigste ausgesüsst. Das letzte Abflusswasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Höllensteinlösung nicht die mindeste Trübung erleiden (Beweis für die Abwesenheit von Quecksilberchlorid). Endlich wird es an einem warmen Orte bei Ausschluss des Lichtes ausgetrocknet.

Um das lästige Präpariren des sublimirten Calomels zu umgehen, hat man auf verschiedene Weise sich bemüht, es bei der Sublimation sogleich in Form eines zarten Staubes zu gewinnen, und zu diesem Zwecke die Calomeldämpfe entweder in einem grossen mit kalter Luft angefüllten Raume condensirt, wie bei der Darstellung der Schwefelblumen, oder in einen grossen Ballon, worin von der entgegengesetzten Seite Wasserdämpfe einströmen, geleitet (*Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum* Ph. Germ. 1872), oder endlich in einem eigenthümlich construirten Apparate durch einen Strom kalter Luft abgekühlt.

Bei Fabrication im Grossen wird wohl auch die vorgängige Bereitung von Quecksilberchlorid umgangen, indem man unmittelbar auf die Darstellung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd die von Quecksilberchlorür folgen lässt. Das erstere wird nämlich zuerst mit der erforderlichen Menge Quecksilber, dann mit Kochsalz gemengt und diese Mischung der Sublimation unterworfen. Es bleibt schwefelsaures Natron mit dem Uebermaass des Kochsalzes gemengt zurück, nämlich:

$$HgOSO^3 + Hg + NaCl = NaOSO^3 + Hg^2Cl.$$



Eigenschaften des präparirten und präcipitirten Calomels.

Das präparirte Calomel ist ein schweres weisses Pulver mit einem Stich in das Gelbliche, die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroskop krystallinisch und durchscheinend; das präcipitirte und ebenso das aus dem Dampfe staubförmig condensirte ist lockerer und rein weiss, zeigt unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches, auch erscheinen die Theilchen undurchsichtig. Am Lichte wird es grau. Erhitzt, verflüchtigt es sich noch unter der Rothglühhitze, ohne vorher zu schmelzen, doch lässt das erstere dabei mehrentheils eine geringe Spur feuerbeständigen Rückstandes zurück, welcher von der Präparirgeräthschaft herrührt.*) Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren unlöslich. Anhaltend mit Wasser gekocht, wird es jedoch theilweis zersetzt, nimmt eine graue Farbe an, und das Wasser enthält Spuren von Quecksilberchlorid gelöst. Dieselbe Zersetzung findet in noch reichlicherem Maasse statt, wenn anstatt blossen Wassers Auflösungen von Chloralkalimetallen, ebenso von Salmiak, genommen werden, indem hier die Zersetzung durch die prädisponirende Anziehung der Chloralkalimetalle zum Quecksilberchlorid begünstigt wird. Durch diese Körper, welche in den thierischen Flüssigkeiten nie fehlen, wird auch in der That die Resorption des Quecksilberchlorürs bei seiner Anwendung als Arzneimittel wesentlich bedingt.

*) Geschieht die Erhitzung in einem Reagircylinder und wird ein Streifen blauen Lackmuspapiers dabei etwas innerhalb der Mündung des Cylinders gehalten, so wird dieses geröthet

in Folge einer durch anhaftende Feuchtigkeit veranlassten Zersetzung und Bildung von Salzsäure (vgl. E. Biltz a. a. O. S. 161). Doch auch vollkommen trockenes Quecksilberchlorür zeigt beim Erhitzen Spuren von Zersetzung in Metall und Chlorid, daher auch der in alter alchemistischer Zeit herrschende Glaube, dass Calomel durch wiederholte Sublimation (worauf auch die oben angeführten verschiedenen Benennungen theilweise sich bezogen) an Milde gewinne, auf Irrthum beruhte und letztere vielmehr das Gegentheil herbeiführte. — So wurde mit dem Namen *Panacea Mercurialis* ein neunfach sublimirtes Calomel bezeichnet, welches jedoch nachträglich noch mit Weingeist ausgewaschen werden sollte. Ueber die Ableitung des Namens Calomel herrschen sehr verschiedene Ansichten, daher es am passendesten sein dürfte, das Wort als ein *indeclinabile* zu gebrauchen und über Genitive wie *Calomellis*, *Calomelanos* u. a. hinwegzugehen.

**Verhalten gegen Säuren**

Kochendheisse Salzsäure verwandelt das Quecksilberchlorür in Chlorid unter Abscheidung von Metall; Salpetersäure löst es unter denselben Verhältnissen mit Entwickelung von Stickoxydgas als Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd auf; conc. Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Hitze wird schwefelige Säure entwickelt und eine theilweise Ueberführung in Chlorid und Oxydsalz bewirkt. Chlor verwandelt es leicht in Chlorid, ebenso Brom und Iod unter gleichzeitiger Bildung von Iodid und Bromid. Blausäure und blausäurehaltige destillirte Wasser färben das Calomel grau, in Folge der Ausscheidung von Metall und Bildung einer aber nur in wässeriger Lösung bestehenden Verbindung von Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoff, denn die vom Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten nur Quecksilberchlorid (vgl. S. 814). Möglicher Weise könnte aber auch Cyanquecksilber und freie Chlorwasserstoffsäure entstehen, welche beim Verdunsten sich wieder in Quecksilberchlorid und entweichende Cyanwasserstoffsäure umsetzen.

**und Alkalien.**

Aetzende fixe Alkalien zersetzen das Quecksilberchlorür und verwandeln es theilweis in schwarzes Oxydul, die vollständige Umwandelung kann aber nur durch ein grosses Uebermaass an Alkali bewirkt werden, wobei das abgeschiedene Oxydul theils wieder in Oxyd und Metall zerfällt. Der sogenannte *Mercurius cinereus Moscati* war ein derartiges, durch Behandlung von Calomel mit Aetzkalilauge gewonnenes Quecksilberoxydul. — Aetzammoniakflüssigkeit verwandelt das Calomel in ein schwarzgraues Pulver, dessen Zusammensetzung nach den Analysen von Kane und Ullgren der empirischen Formel $Hg^4ClNH^2$ oder einer Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ($Hg^2Cl$, $Hg^2NH^2$) entspricht. Dieser Körper war ehemals unter dem Namen *Mercurius cinereus Saunderi* officinell. — Kohlensaure Alkalien wirken den kohlensäurefreien ähnlich, nur schwächer. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, mit Wasser und Calomel in Berührung, sind in der Kälte ohne Wirkung; in der Siedhitze findet eine langsame Zersetzung statt. — Iodkalium in Wasser gelöst, verwandelt es in Quecksilberiodür. Die Zersetzung ist aber, wenn beide Körper zu gleichen Aequivalenten angewandt werden, nur sehr unvollständig, und wird Iodkalium in Uebermaass angewandt, so entsteht unter Ausscheidung von Quecksilber Kalium-Quecksilberiodid. — In einem Gemenge aus Goldschwefel oder Kermes und Calomel (*Pulvis alterans Plumeri*) findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Wechselzersetzung statt, das Gemenge wird grau, an der Luft feucht durch Bildung von Chlorantimon und Schwefelquecksilber; es wirkt nun heftig brechenerregend. Diese Mischung darf daher nicht auf längere Zeit vorräthig gehalten werden. Schwarzes Schwefelantimon, ebenso reiner Schwefel, sind ohne Wirkung. Vgl. ferner N. Jahrb. der Pharmacie B. 38, S. 19 u. Wiggers' Jahresb. 1872 S. 334 u. ff.

*Mercurius cinereus Moscati.*

*Mercurius cinereus Saunderi.*

---

**Erkennung und Prüfung des Calomels.**

Man erkennt das Calomel als solches leicht an seinem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten beim Erhitzen, gegen Ammoniak, verdünnte und concentrirte Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte und in der Wärme. Wird etwas davon in einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 spec. Gew. übergossen und unter Umschütteln erwärmt, so geht es, wie schon oben erwähnt, unter Auftreten gelber Dämpfe als Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid in die Flüssigkeit über, welche nun, nach vorgängiger Verdün-

nung mit Wasser, auf blankes Kupferblech getröpfelt, zunächst eine Schwärzung und darauf eine, nach gelindem Abreiben mit weichem Papier, leicht erkenntliche Verquickung des Kupfers hervorruft. Mit Höllensteinlösung versetzt, erleidet die verdünnte salpetersaure Lösung eine reichliche weisse Trübung. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem vollständigen Verdampfen beim Erhitzen auf Platinblech und der gänzlichen Unlöslichkeit beim anhaltenden Schütteln mit Wasser allein und ebenso bei nachherigem Zusatze von etwas reiner offic. Salpetersäure, so dass die abfiltrirten Flüssigkeiten weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Höllensteinlösung irgend eine Trübung erleiden.

## 3. Quecksilber und Iod.

Quecksilber giebt mit Iod mehrere Verbindungen, welche zunächst durch die Farbe unterschieden sind, nämlich grünes ($Hg^2I$), gelbes ($Hg^5I^3$ oder $2Hg^2I, HgI$) und rothes ($HgI$) Iodquecksilber, aber nur die erstere und letztere sind officinell.

### a. Grünes Iodquecksilber oder Quecksilberiodür.



$$Hg^2I = 327 \text{ oder } Hg^2I^2 = 654.$$

(*Hydrargyrum iodatum viride, Iodetum hydrargyrosum*).

Quecksilberiodür. § 446. Werden Quecksilber und Iod in dem Verhältnisse von 8 : 5, somit von 2 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren (200 : 127, unter Beibehaltung der älteren einfachen Atomwerthigkeit für Hg) unter Zusatz von höchstrectificirtem Weingeist in einem Porcellanmörser verrieben, so ist die Einwirkung nicht selten von plötzlicher heftiger Erhitzung begleitet, welche eine starke Entwickelung von violetten Ioddämpfen zur Folge hat. Man vermeidet diesen grossen Uebelstand, indem man Quecksilberiodid und Quecksilber zu gleichen Aequivalenten, oder in dem Verhältnisse von 23 Gewichtsth. des ersteren auf 10 Gewichtsth. des letzteren, anwendet und beide Materialien in einem flachen Mörser aus Porcellan unter Zusatz von Weingeist verreibt, bis Alles in eine grüne Masse verwandelt ist. Sobald dies nach der einen oder der anderen Weise geschehen, wird die Masse mittelst Weingeistes in ein doppeltes Filter aus weissem Fliesspapier gespült und darin durch wiederholtes Aufgiessen von etwas erwärmtem Weingeist ausgesüsst. Nachdem aller Weingeist abgeflossen, breitet man das Filter nebst Inhalt auf einer Thonplatte aus einander und lässt in mässiger Wärme bei Ausschluss des Lichtes trocken werden. Das trockene Präparat wird dann zerrieben in einem ebenfalls vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Gefässe aufbewahrt.

Das Quecksilberiodür entsteht auch durch Doppelzersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Iodkalium (nämlich: $Hg^2ONO^5 + KI = KONO^5 + Hg^2I$). Das erstere Salz wird in der Form von officineller Lösung (S. 796) angewandt, und zwar auf 80 oder 81 derselben 5 Th. Iodkalium. Wegen der vorhandenen freien Salpetersäure und der zersetzenden Einwirkung, welche Iodkalium auf das Quecksilberiodür ausübt, muss aber das Iodkalium in verdünnter, und zwar am besten geistiger Lösung (1 Th. Iodkalium auf 10 Th. rectificirten Weingeist), angewandt und nur sehr allmälig und unter stetem Umschütteln zu der sorgfältig bereiteten offic. salpetersauren Quecksilberoxydullösung zugesetzt werden, und zwar so lange, als der zuletzt eintretende graue Niederschlag (metallisches Quecksilber) beim Umschütteln in das Dunkelgrün übergeht. Noch sicherer ist es, wenn die salpetersaure Quecksilberoxydullösung zunächst mit einer Auflösung von chlorfreiem essigsauren Natron ($^1/_{10}$ von der salpetersauren Quecksilberflüssigkeit) versetzt wird. Das sogleich entstehende essigsaure Quecksilberoxydul wird durch das nachträglich hinzukommende Iodkalium schnell in Quecksilberiodür verwandelt, worauf die an die Stelle der freien Salpetersäure getretene freie

Essigsäure nicht einwirkt. Man verfährt mit dem Niederschlage wie im Vorhergehenden und setzt das Aussüssen mit dem rectificirten Weingeist so lange fort, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt.

Dessen Eigenschaften.

Das Quecksilberiodür ist ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, enthält in 100 Th. 61,3 Quecksilber und 38,7 Iod oder auf 2 Aeq. des ersteren 1 Aeq. des letzteren, entspricht somit dem Quecksilberchlorür oder Calomel, ist aber bei weitem weniger beständig als letzteres und zerfällt leicht in Quecksilber und iodreicheres Iodquecksilber, so bei Einwirkung des Lichtes, der Wärme und in Berührung mit Iodwasserstoff, Iodkalium und mit Iodalkalimetallen überhaupt. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich.

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Quecksilberiodür als solches am äussern Ansehen, ferner a) auf trockenem Wege an dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe — es schmilzt und sublimirt vollständig; das Sublimat erscheint theils gelb, theils roth mit untermengten Quecksilberkügelchen, und b) auf nassem Wege, dass 6—9 Decigrm. davon in einem Reagircylinder mit etwas destillirtem Wasser, darauf mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, tüchtig umgeschüttelt und filtrirt, ein Filtrat liefern, welches, mit Salzsäure angesäuert, dann mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und endlich mit etwas Chloroform geschüttelt, an dieses Iod abgiebt, was besonders nach nachträglichem Zusatze von Wasser an der Färbung deutlich erkannt werden kann. Die Abwesenheit von Quecksilberiodid ergiebt sich, wenn man etwas davon eine Zeitlang mit Weingeist schüttelt, abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es darf keine schwarze Trübung eintreten.

## b. Rothes Iodquecksilber oder Quecksilberiodid.



$$HgI = 227 \text{ oder } HgI^2 = 454.$$

(*Hydrargyrum iodatum rubrum, Iodetum hydrargyricum.*)

Rothes Iodquecksilber.

§ 447. Man löst in einem Setzkolben 4 Th. Quecksilberchlorid in der 20fachen Menge heissen destillirten Wassers auf, lässt erkalten, fügt ein wenig Salzsäure und darauf unter Umschütteln eine Auflösung von 5 Th. Iodkalium in der 4fachen Wassermenge hinzu. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und Quecksilberiodid, welches sich als ein schweres Pulver abscheidet, dessen anfängliche gelbe Farbe sehr bald in eine schöne carmoisinrothe übergeht, nämlich (unter Beibehaltung der ältern einfachen Atomwerthigkeit für Hg, ebenso in den nachfolgenden Erörterungen):



$$HgCl \text{ in Wasser} + KI \text{ in Wasser} = HgI + KCl \text{ in Wasser.}$$

Der Niederschlag wird in einem Filtrum gesammelt und darin wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt. Man breitet dann das Filter auf einer Thonplatte auseinander und lässt an einem warmen Orte trocken werden.

Das Quecksilberiodid ist ein hochrothes schweres Pulver, in 100 Th. 44,1 Quecksilber und 55,9 Iod enthaltend, am zerstreuten Tageslicht unveränderlich, in der Hitze gelb werdend, dann schmelzend und verdampfend. Die Dämpfe verdichten sich im kälteren Theile des Apparats zu schön citrongelben, glänzenden, abgeplatteten Krystallnadeln, welche, bis zu einem gewissen Punkt erkaltet, plötzlich roth werden in Folge einer ruckweis vor sich gehenden Aenderung der Krystallform (vgl. S. 34). Es ist in Wasser fast unlöslich, dagegen löslich in 130 Th. kaltem und

15 Th. heissem höchstrectificirten Weingeiste, auch etwas in Aether und Oelen; es ist auch löslich in Auflösungen von Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxyd, Chlor- und Cyanalkalimetallen und ganz besonders von Iodalkalimetallen, mannigfaltige salzartige Doppelverbindungen damit eingehend.

Kalium-Quecksilberiodid.

Eine concentrirte Auflösung von Iodkalium nimmt in der Siedehitze auf 1 Aq. des letztern 3 Aeq. Quecksilberiodid auf und lässt beim Abkühlen $\frac{1}{3}$ davon in prächtig rothen Krystallen (Quadratoktaëder) fallen; aus der Flüssigkeit krystallisirt dann beim Verdunsten die Verbindung KI 2HgI 3HO in langen gelben Prismen heraus, welche in Weingeist und Aether löslich sind, durch viel Wasser aber unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilberiodids zersetzt werden. Die Flüssigkeit enthält nun die Verbindung KI,HgI und ist ein treffliches Reagens zur Erkennung, Ausfällung und quantitativen Bestimmung von Alkaloiden, deren Lösungen auch bei sehr grosser Verdünnung dadurch gefällt werden. Der Niederschlag ist eine Verbindung von Quecksilberiodid mit dem iodwasserstoffsauren Alkaloide (vgl. S. 408). — Kalilösung nimmt Quecksilberiodid ebenfalls auf unter Bildung von Kaliumquecksilberiodid und Ausscheidung von Quecksilberoxyd oder sauerstoffbasischem Quecksilberiodid (Quecksilberoxydiodid, 3HgO, HgI).*) — Mit Cyankalium vereinigt sich Quecksilberiodid zu einer aus der heissen wässerigen Lösung während des Erkaltens in farblosen glänzenden Nadeln herauskrystallisirenden Verbindung (sogenanntes Geoghegan'sches Salz) = KCy,HgI, welche am einfachsten durch Auflösen gleicher Aequivalente von Iodkalium und Cyanquecksilber in heissem Wasser und Erkaltenlassen gewonnen wird (es findet ein Wechseltausch statt). Es ist ein treffliches Reagens zum Auffinden von fremden Säuren in wässeriger Blausäure, indem bei deren Gegenwart aus der wässerigen Lösung des Salzes sofort rothes Iodquecksilber abgeschieden wird in Folge stattfindender Zersetzung des ersten Gliedes der Verbindung. — Das Quecksilberiodid ist endlich noch in grosser Menge löslich in einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, und diese Lösung ist besonders dadurch charakterisirt, dass sie, sofern kein Uebermaass von unterschwefeligsaurem Natron vorhanden ist, beim Erhitzen rothes Schwefelquecksilber abscheidet. — Alle diese Lösungen von Iodquecksilber werden übrigens sowohl durch Schwefelwasserstoff in Uebermaass, als auch durch Schwefelammonium schwarz gefällt. Nur wenn gleichzeitig viel freies Alkali vorhanden ist, kann der Niederschlag wohl ausbleiben, entsteht aber sogleich bei nachträglichem Zusatze einer Säure.

Nessler's Reagens.

*) Eine alkalische Kalium-Quecksilberiodidlösung ist von J. Nessler als Reagens auf Ammon und Ammonsalze empfohlen worden, wird daher auch schlechthin als Nessler's Reagens bezeichnet. Man bereitet es, indem man 2 Grm. Iodkalium in 5 Grm. Wasser löst und unter Erwärmen, durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser, Quecksilberiodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt (man wird nahehin 4 Grm. gebrauchen). Man verdünnt nach dem Erkalten mit 15 Grm. Wasser, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit 40 Grm. offic. Aetzkaliflüssigkeit und filtrirt nach abermals 24 Stunden. Giebt man von dieser Flüssigkeit zu einer Ammon- oder Ammoniumsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösserer Menge ein röthlichbrauner Niederschlag, bei einer äusserst geringen Menge Ammon aber immer noch eine wahrnehmbare gelbe Färbung durch Ausscheidung von Tetramercurammoniumiodid ($NHg^4I, 2HO$ oder $N''Hg^2I, H^2O = 559$). Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlags; Chloralkalimetalle und Alkali-Sauerstoffsalze hindern die Reaction nicht, wohl aber Cyankalium und alkalische Sulfurete.

Erkennung und Prüfung des Quecksilberiodids.

Das Quecksilberiodid ist als solches leicht erkenntlich am äussern Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem engen Reagircylinder — es schmilzt und sublimirt vollständig. Das Sublimat ist krystallinisch und theils citrongelb, theils roth. Wird etwas von dem Präparate mit Chlorwasser geschüttelt, dann filtrirt, so ist es leicht, in dem Filtrate mittelst Chloroform freies Iod, und mittelst blanken Kupfers Quecksilber nachzuweisen. — Die Reinheit geht aus der vollständigen Löslichkeit in 20 Th. heissen Weingeistes hinreichend hervor.

## 4. Quecksilber und Cyan.

§ 448. Quecksilber geht mit Cyan nur eine Verbindung ein, welche in ihrer Zusammensetzung dem Quecksilberoxyd entspricht, somit Quecksilbercyanid (*Cyanetum hydrargyricum*) = HgCy = 126 oder $\overset{''}{Hg}Cy^2$ = 252 ist, und in allen Fällen entsteht, wo Cyanwasserstoff mit irgend einer Sauerstoffquecksilberverbindung zusammengebracht wird, und zwar unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber, wenn die Sauerstoffquecksilberverbindung Quecksilberoxydul enthält. Eine dem letztern entsprechende Cyanverbindung des Quecksilbers existirt nicht, man kann daher unbeschadet der Deutlichkeit den Ausdruck Cyanquecksilber (*Hydrargyrum cyanatum*) gebrauchen. — Man stellt das Cyanquecksilber am zweckmässigsten folgendermaassen dar: Cyanquecksilber.

Man übergiesst in einem Becherglase oder cylindrischen Glase von passender Grösse 2 Th. fein zerriebenes Quecksilberoxyd mit 25 Th. destillirtem Wasser, vertheilt ersteres durch behutsames Umrühren mit einem Glasstabe möglichst sorgfältig in dem Wasser und leitet nun das aus 4 Th. krystallisirtem Blutlaugensalz durch Erhitzen mit einer Mischung aus 2—2½ Th. engl. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser erzeugte Cyanwasserstoffgas hinein. Diese Erhitzung wird am besten in einem flachen Setzkolben mit Gasabführungsrohr (vgl. S. 638 Fig. 125) über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge und untergelegtem Drahtnetz ausgeführt. Man befördert durch öfteres behutsames Umrühren die Aufnahme des Quecksilberoxyds. Sobald bei fortdauerndem Sieden eine Gasentwickelung nicht mehr stattfindet und nur Wasserdämpfe aufsteigen, entfernt man, ohne zunächst die Flamme auszulöschen, den Gasentwickelungsapparat durch Ausziehen, löscht dann die Flamme aus und trägt den Apparat ins Freie, um nicht durch die noch entweichenden blausäurehaltigen Dämpfe belästigt zu werden. Die cyanquecksilberhaltige Flüssigkeit, welche ausserdem noch etwas freie Blausäure enthält, wird behutsam in eine Porcellanschaale abfiltrirt, bis zur Salzhaut verdunstet und sodann durch langsames Erkalten krystallisiren gelassen. Die Krystalle werden in einem Glastrichter, dessen Abflussrohr lose durch etwas Baumwolle verstopft ist, gesammelt und mit der Mutterlauge von Neuem wie im Vorhergehenden verfahren. Die gesammten Krystalle werden endlich über weisses Fliesspapier ausgebreitet auf einer Thonplatte (Dachziegel) trocknen gelassen. Dessen Bereitung.

Bei diesem Processe verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff des Cyanwasserstoffs zu Wasser, und das Cyan tritt an das Metall, damit Cyanquecksilber erzeugend, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man mit Stickgas verdünntes Cyanwasserstoffgas über Quecksilberoxyd strömen lässt. Die rothe Farbe des letztern geht in eine weisse über, und gleichzeitig schlägt sich Wasser an den Wandungen der Röhre nieder. Die Verdünnung mit Stickgas hat zum Zwecke, die Heftigkeit der Einwirkung zu mildern. Es ist somit die frühere Benennung blausaures Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum hydrocyanicum s. borussicum*) unrichtig. — Ein kleines Uebermaass an Cyanwasserstoff ist nothwendig, um sicher zu sein, dass kein sauerstoffbasisches Cyanquecksilber (HgO, HgCy) zurückbleibe.

Das Cyanquecksilber besteht in 100 Th. aus 79,4 Quecksilber und 20,6 Cyan. Es bildet farblose, bald durchsichtige, bald undurchsichtige, vierseitige Prismen (4gliedrig), zerfällt bei langsamem Erhitzen, wenn vollkommen trocken, in Quecksilber und Cyangas; beim raschen Erhitzen bleibt eine schwarze Substanz zurück, welche mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung hat, sich in der That auch in höherer Tem- Eigenschaften des Cyanquecksilbers.

Paracyan.

peratur bei Luftabschluss vollständig in Cyangas verwandelt und Paracyan genannt worden ist. Ist es feucht, so treten beim Erhitzen zugleich Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure auf. Es schmeckt in hohem Grade und anhaltend widerlich metallisch, ist in 8 Th. kaltem Wasser, weniger in Weingeist löslich, wird durch Sauerstoffsäuren schwierig zersetzt, leicht aber durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Blausäure und Quecksilberchlorid oder Quecksilbersulfid, ohne bei Schwefelwasserstoff das eigenthümliche Verhalten des Quecksilberchlorids und der Quecksilberoxydsalze zu zeigen. Kaustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung (wesentlicher Unterschied vom Quecksilberchlorid und von den Quecksilberoxydsalzen). Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Cyanquecksilbers kein Cyansilber, sondern bildet damit eine lösliche Verbindung = $2HgCy, AgONO^5 + 4$ Aq. Aehnliche Doppelverbindungen geht das Cyanquecksilber noch mit vielen anderen Amphidsalzen (z. B. mit chromsaurem und ameisensaurem Kali, salpetersaurem Quecksilberoxyd) uud Haloidsalzen ein (mit Iodkalium setzt es sich zu Cyankalium und Quecksilberiodid (vgl. S. 812) um, welche mit einander verbunden und, bei hinreichendem Wasser, gelöst bleiben). Auch Quecksilberoxyd wird in reichlicher Menge davon aufgenommen; die alkalisch reagirende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle von $HgCy, HgO$. — Durch Chlor, Brom und Iod wird das Cyanquecksilber zersetzt unter Bildung von Chlor-, Brom- und Iodcyan. Wird zur Auflösung von Cyanquecksilber in verdünnter Schwefelsäure Eisenfeile hinzugefügt, so wird es durch den nascirenden Wasserstoff rasch zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Blausäure, welche abdestillirt werden kann. Es gründet sich hierauf die Scheele'sche Bereitungsweise der Blausäure. — Mit einer freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür in Berührung, liefert es ebenfalls metallisches Quecksilber und Blausäure. Die letztere ist durch den Geruch, das erstere durch den grauen Niederschlag erkennbar. — Auf einem blanken Kupferblech veranlasst die wässerige Lösung des Cyanquecksilbers keinen silberähnlichen Ueberzug, ausser nach vorgängigem Benetzen des Blechs mit Salzsäure.

Abweichendes Verhalten des Cyanquecksilbers gegen Reagentien.

Dessen chemisches Verhalten.

Wodurch die Giftigkeit des Cyanquecksilbers beseitigt wird.

Das Cyanquecksilber ist ein sehr starkes Gift, wogegen die gewöhnlichen Gegenmittel der Quecksilbergifte, Eiweiss und Schwefelleberlösung, unwirksam sind, da es durch ersteres nicht zersetzt, durch letzteres aber die Bildung von Blausäure veranlasst wird. Auch hydratisches Schwefeleisen hebt die Giftigkeit nicht auf, indem, mit diesem in Berührung, ebenfalls Blausäure entsteht, nämlich: $HgCy + HOFeS = HgS + FeO + HCy$. Dagegen ruft ein Gemenge aus hydratischem Schwefeleisen und hydratischer Magnesia mit Cyanquecksilber in Berührung die Entstehung von nicht giftigen Producten hervor, nämlich von Schwefelquecksilber und Magnesium-Eisencyanür. Solches Gemenge ist somit das zweckmässigste Mittel, um bei unmittelbarer Anwendung genossenes Cyanquecksilber unschädlich zu machen.

---

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt das Cyanquecksilber als solches am schnellsten mittelst einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung (vgl. oben). Die gute Beschaffenheit ergiebt sich a) aus der vollständigen Verflüchtigung, wenn eine kleine Probe davon auf Platinblech über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt wird, ferner b) aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser zu einer neu-

tralen Flüssigkeit (sauerstoffbasisches Cyanquecksilber giebt eine alkalisch reagirende Lösung), welche durch Salzsäure, durch Lösungen von Alkali und Iodkalium (bei hinreichender Verdünnung) keine Trübung erfährt.

---

Das Cyanquecksilber wird in der analytischen Chemie zur Erkennung des Palladiums in Auflösungen, Unterscheidung desselben vom Platin und Trennung von anderen Metallen, Kupfer ausgenommen, benutzt. Eine Auflösung davon bewirkt nämlich in Palladiumauflösungen, nachdem dieselben bei vorhandener freier Säure zuvor mittelst kohlensauren Natrons neutralisirt worden, einen gelblichweissen gelatinösen Niederschlag von Palladiumcyanür (PdCy), während das Quecksilber in Chlorid oder Oxyd übergeht und als solches gelöst bleibt. Platinchloridlösung wird nicht gefällt. — Das Cyanquecksilber hat ausserdem ein treffliches Mittel zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der schwefelreicheren Polythionsäuren abgegeben. Diese, nämlich die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, und deren Salze werden schnell und vollständig zersetzt, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Cyanquecksilber kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Die Zersetzung findet unter Theilnahme von Wasser statt, es entweicht Cyanwasserstoff, es fällt Schwefelquecksilber, entweder allein oder mit Schwefel gemengt, nieder, und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure, nämlich (wobei für S, O und Hg die ältern einfachen Atomwerthe beibehalten): Cyanquecksilber als Reagens.


$$S^3O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS,$$

$$S^4O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + S,$$

$$S^5O^5 + HO + HgCy = HCy + 2SO^3 + HgS + 2S.$$

Die dithionigsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Cyanquecksilber nur höchst langsam und unvollkommen zerlegen; die dithionsauren werden durch Cyanquecksilber nicht verändert (vgl. Fr. Kessler in Poggend. Ann. B. 74, S. 268).

---

Wie mit Cyan geht Quecksilber auch mit Schwefelcyan oder Rhodan eine dem Quecksilberoxyd entsprechende Verbindungen ein, welche als **Rhodanquecksilber** oder **Quecksilberrhodanid** bezeichnet wird und deren Zusammensetzung der Formel HgRh oder $Hg,C^2NS^2$ = 158 oder, der modernen Anschauungsweise entsprechend, $(CNS)^2Hg$ = 316 entspricht. Es wird bereitet, indem man eine abgewogene Menge salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (vgl. S. 793) in einem Setzkolben mit gleichviel Wasser verdünnt, dann unter Umschütteln solang mit einer Lösung von Rhodankalium (vgl. S. 522) versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet, die Mischung somit eine geringe Trübung bewahrt, hierauf noch ein gleiches Gewicht von der Quecksilberoxydlösung zugiebt. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgesüsst, darauf auf einer Thonplatte in gelinder Wärme getrocknet.

Das also gewonnene Rhodanquecksilber ist ein zartes weisses Pulver, dessen Staub stark zum Niesen reizt; beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistflamme schwillt es zunächst wurmartig auf (daher dessen Verwendung zu den sogenannten Pharaoschlangen), giebt ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber und verwandelt sich dabei in eine röthlichgelbe Masse, welche beim fortgesetzten Erhitzen schliesslich vollständig verschwindet. An der Luft auf Platinblech oder in einem flachen dünnen Porcellanschälchen erhitzt, verbrennt es unter ähnlichem Aufblähen mit bläulicher Flamme. — In kaltem Wasser ist Rhodanquecksilber nur wenig löslich, mehr in heissem Wasser und heissem Weingeist, aus welchen Lösungen es beim Erkalten in Krystallen sich abscheidet. In kalter Salzsäure ist es reichlich löslich; die Lösung ist farblos, wird aber beim Zutröpfeln von Eisenchloridlösung blutroth gefärbt. Wird die salzsaure Lösung erhitzt, so wird das Rhodanquecksilber zersetzt und dabei Rhodanwasserstoff (vgl. S. 523) entwickelt. Auch in wässerigen Lösungen von Chloralkalimetallen ist es löslich, daher Quecksilberchloridlösung durch Rhodankalium gar nicht oder nur unbedeutend gefällt wird. — Mit gleichem

Gewichte chlorsauren Kalis zusammengerieben, explodirt es heftig. Mischt man es vorsichtig mit $^1/_{100}$ vorher fein zerriebenen chlorsauren Kalis, so findet die Zersetzung schon bei + 90° C. statt (vgl. O. Hermes im Journ. für prakt. Chemie B. 97, S. 476; ferner J. Philipp in Poggend. Ann. B. 131, S. 88).

## 5. Queksilber und Schwefel.

Schwefelquecksilber.

§ 449. Den beiden Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Quecksilbers entsprechen zwei Schwefelverbindungen, Halb- und Einfach-Schwefelquecksilber, $Hg^2S$ und HgS. Beide lassen sich auf nassem Wege darstellen, am besten durch Zersetzung der entsprechenden Quecksilbersalze durch Schwefelwasserstoff. Das Halb-Schwefelquecksilber ist eine sehr unbeständige Verbindung und zerfällt sehr leicht in metallisches Quecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber. Letzteres hat dagegen eine grosse Beständigkeit und kann sowohl auf nassem als auch auf trockenem Wege gewonnen werden, und zwar in zwei verschiedenen Zuständen, nämlich als schwarzes und als rothes Einfach-Schwefelquecksilber. Das schwarze Einfach-Schwefelquecksilber wird gewöhnlich Quecksilbermohr, das rothe Zinnober genannt. Beide sind officinell.

Quecksilbermohr.

a) Schwarzes Schwefelquecksilber oder Quecksilbermohr (*Hydrargyrum sulfuratum nigrum s. Aethiops mercurialis s. mineralis*). Man kann dieses Präparat auf dreifache Weise gewinnen, nämlich durch Reibung (*Aethiops mineralis per triturationem paratus, Aethiops Harrisii*), durch Schmelzung (*Ae. m. per fusionem paratus, Aethiops Turqueti*) und durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mittelst Schwefelleberlösung (*Ae. m. per praecipitationem paratus v. Aethiops narcoticus Krielii v. Pulvis hypnoticus*). Nur das erstere Präparat*) ist in den neueren Pharmakopöen aufgenommen, und zwar stimmen die meisten in Betreff desselben darin überein, dass es durch Zusammenreiben von gleichen Gewichtsth. Quecksilber und Schwefel in mässiger Wärme unter zuweiligem Befeuchten mit Wasser, bis alles in ein homogenes schwarzes Pulver verwandelt ist, bereitet werden soll. Als Kennzeichen der guten Beschaffenheit des Präparats ist von den älteren Pharmakopöen, sowie gegenwärtig auch von einigen neueren, z. B. Ph. Germ. 1872, Austr. u. Gall., nur die Forderung gestellt, dass durch das Auge kein metallisches Quecksilber darin wahrgenommen werden dürfe; ältere Pharmakopöen dagegen, so z. B. die preussische und die würtembergische, forderten, dass auch auf chemischem Wege, d. h. mit Hülfe von offic. Salpetersäure, unverbundenes Quecksilbers sich darin nicht wahrnehmen lasse. Hierdurch ist aber ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Präparaten bedingt, insofern der einfach durch Zusammenreiben bis zur völligen Extinction des Quecksilber bereitete Quecksilbermohr, wohin, wie gesagt, auch das *Hydrargyrum sulfuratum nigrum Ph. Germ.* 1872 gehört, immer unverbundenes, fein vertheiltes Quecksilber enthält, welches nur durch Salpetersäure nachgewiesen werden kann, aber sicherlich wesentlich die specifische medicinische Wirksamkeit des Präparates vermittelt. Der Quecksilbermohr dagegen, welcher, mit offic. Salpetersäure digerirt, an diese kein Quecksilber abgiebt, enthält das Quecksilber ausschliesslich nur im chemisch-gebundenen Zustande als Schwefelquecksilber und nebenbei, selbstverständlich, überschüssigen Schwefel, da 100 Quecksilber nur 16 Schwefel zu binden vermögen. Nun ist aber das Schwefelquecksilber durch den Widerstand, welchen es der Einwirkung auch der kräftigsten chemischen Agentien entgegensetzt, ausgezeichnet, und es dürfte somit die arzneiliche Wirksamkeit solchen Quecksilbermohrs eine sehr problematische sein.

*) Diese Bereitungsweise wurde zuerst von dem englischen Arzte Walther Harris kennen gelehrt, daher auch die obige Bezeichnung. Die Bereitung auf feurigem Wege wurde von Turquet oder Turquet de Mayerne (geboren 1573 in Genf, später praktischer Arzt in Paris, dann in London) angegeben. Vgl. H. Kopp's Geschichte der Chemie B. 4, S. 186.

Erkennung und Prüfung des Quecksilbermohrs.

Man erkennt den Quecksilbermohr als solchen leicht am äusseren Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle mittelst des Löthrohrs — er verbrennt mit blauer Flamme. Mit einem Uebermaasse von Natronkalk in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und daraus, dass offic. reine Salzsäure, damit erwärmt, nichts daraus aufnimmt, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung zeigt und beim Verdunsten auch keinen Rückstand hinterlässt. Die hinreichende Mischung wird je nach den gesetzlichen Forderungen durch das Auge oder durch Salpetersäure ermittelt.

---

Antimonhaltiger Quecksilbermohr.

Der sogenannte *Aethiops antimonialis* (*Hydrargyrum stibiato-sulfuratum*) ist je nach den gesetzlichen Bestimmungen ein inniges Gemenge entweder aus schwarzem Schwefelantimon und metallischem Quecksilber (würtembergische Pharmakopöe), oder aus schwarzem Schwefelantimon und durch Reiben bereitetem Quecksilbermohr (preussische und österreichische Pharmakopöe). Im ersteren Falle enthält er jedenfalls metallisches Quecksilber, im zweiten aber nur bedingter Weise, je nach der Beschaffenheit des dazu verwandten Quecksilbermohrs. — Das Mittel ist ursprünglich von Huxham in die Arzneikunde eingeführt worden. Er lehrte es durch Reiben von 4 Th. Quecksilber, 3 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel bereiten. — Man erkennt und unterscheidet es von dem einfachen Quecksilbermohr leicht an seinem Verhalten beim Uebergiessen und Erwärmen mit der 10—12fachen Menge reiner offic. Salzsäure — es wird unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zum Theil aufgelöst; wird die Flüssigkeit auf ein Filter gegossen und das Filtrat in Wasser aufgefangen, so findet eine reichliche weisse Trübung statt. Mit einem Uebermaass von Natronkalk gemischt und in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

---

Zinnober.

b) Rothes Schwefelquecksilber, *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*, gewöhnlich Zinnober, *Cinnabaris*, genannt. Das schwarze Einfach-Schwefelquecksilber, wie es nach den verschiedenen, im Vorhergehenden bezeichneten Verfahren gewonnen wird, ist unkrystallinisches (amorphes) Schwefelquecksilber, entweder rein oder mit veränderlichen Mengen von freiem Quecksilber, welches durch Salpetersäure, und von freiem Schwefel, welcher durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann, vermengt. Wird reines amorphes schwarzes Schwefelquecksilber bei Ausschluss der Luft erhitzt, so verwandelt es sich bei einer gewissen Temperatur in Dampf, welcher in dem kälteren Theile des Apparats krystallinisch sich verdichtet. Das krystallinische Sublimat erscheint nun dunkelcochenilleroth oder auch hellbraunroth und nimmt beim Zerreiben mit Wasser eine lebhaft scharlachrothe Farbe an. Dieses rothe krystallinische Schwefelquecksilber führt nun den Namen Zinnober: es besitzt qualitativ und quantitativ dieselbe Zusammensetzung wie das schwarze, welches durch Fällung einer Quecksilberoxydoder Quecksilberchloridlösung mittelst Schwefelwasserstoffgases erhalten wird, oder beim Digeriren von überschüssigen Schwefel enthaltendem Quecksilbermohr mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt; es wird daher die Verschiedenheit nur durch die verschiedene Aggregationsweise der kleinsten Theilchen bedingt.

Dessen Darstellung auf nassem Wege.

Aber nicht blos durch Sublimation, sondern auch auf nassem Wege lässt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothes umwandeln, indem man es mit freies Alkali enthaltenden Lösungen von Schwefealkalimetallen anhaltend reibt oder in gelinder Wärme digerirt, oder man füllt die Materialien (7 Quecksilber, 1 Schwefel, 3 conc. Schwefellelberlösung, oder 30 Quecksilber, $10^1/_2$ Schwefel, $7^1/_2$ Kalihydrat und 40 Wasser) in eine starke, mit einem Korkstöpsel versehene Flasche, welche aber nicht völlig angefüllt sein darf, packt diese zwischen Sägespähne in ein Kästchen und befestigt letzteres an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle oder dem Balancier einer Dampfmaschine, wo durch das beständige Schüt-

teln binnen einigen Tagen der schönste Zinnober gebildet ist (Martius). — Die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege ist Folge der allmäligen Umwandlung des amorphen schwarzen Schwefelquecksilbers, welches immer zuerst entsteht, in krystallinisches rothes Sulfuret nach vorgängiger Ueberführung in Schwefelkalium-Schwefelquecksilber. — Neuerdings hat O. Hausamann noch eine andere eigenthümliche Erzeugungsweise von rothem Schwefelquecksilber auf nassem Wege kennen gelehrt. Man stellt zunächst ammoniakalisches weisses Quecksilberpräcipitat dar, durch Eingiessen einer Quecksilberchoridlösung in überschüssiges verdünntes Aetzammoniak, setzt dann zu der trüben Mischung, welche ausser weisses Präcipitat auch Chlorammonium und freies Ammoniak enthält, etwas mehr von einer conc. Lösung von unterschwefeligsaurem Natron als zur vollständigen Lösung des Präcipitats erforderlich, giebt die Flüssigkeit in eine Porcellanschaale, erwärmt im Dampfbade allmälig auf 80 bis 90° C., wobei die Ausscheidung von Zinnober beginnt, und fährt damit fort bis das Gemisch eine dünne Breiconsistenz erlangt hat. Man verdünnt nun mit Wasser, lässt absetzen, giesst ab, süsst den Niederschlag vollständig aus und lässt schliesslich trocknen (vgl. Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1874, S. 1746).

Eigenschaften.

Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz, beim Erkalten wieder roth; wird er nach vorgängiger, bis zum Verdampfen gesteigerter Erhitzung durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, so bleibt er schwarz. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulichem Lichte ohne allen Rückstand. Von Sauerstoffsäuren wird er noch schwieriger angegriffen, als das schwarze Schwefelquecksilber, aber durch anhaltende Digestion mit Königswasser zersetzt und aufgelöst. Mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, färbt er sich fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und ein ammoniakalisches Quecksilberoxydsalz entsteht. Man kann diese Reaction als Erkennungsmittel des Zinnobers in und auf damit rothgefärbten Gegenständen benutzen (Bolley). Aufgelöste Alkalien sind ohne Wirkung auf den Zinnober, ebenso eine wässerige Lösung von Iodkalium; durch Digestion mit einem Ueberschusse einer Lösung von Iod in Iodkaliumlösung wird es jedoch vollständig zersetzt nach der Gleichung $HgS + KI^2 = HgI,KI + S$ (R. Wagner).

Erkennung und Prüfung des Zinnobers.

Man erkennt den Zinnober als solchen am äusseren Ansehen und an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe oder auf der Kohle vor dem Löthrohr — er verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach schwefeliger Säure. Mit Natronkalk gemengt und in einem engen Probircylinder erhitzt, liefert er ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, und der vollständigen Unlöslichkeit in erwärmter officineller Salzsäure und officineller Salpetersäure, so dass die eine oder die andere Mischung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und abfiltrirt worden, Filtrate liefern, welche farblos sind (eine grüne oder gelbe Färbung der salzsauren, und ebenso eine orangegelbe Färbung der salpetersauren Flüssigkeit deuten auf sogenannten Chromzinnober) und beim Vermischen mit viel Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Fällung erleiden. — Eine schwarze Fällung in letzterem Falle dürfte in den meisten Fällen Schwefelblei sein, und würde in solchem Falle auf eine Verfälschung durch Chromroth (basisches chromsaures Bleioxyd) oder Mennige (Bleihyperoxyd) hinweisen. Im ersten Falle würde die mit etwas Wasser verdünnte und abfiltrirte salpetersaure Flüssigkeit gelb gefärbt erscheinen, im zweiten Falle würde zwar eine solche Färbung der Flüssigkeit nicht stattfinden, wohl aber der ungelöste Antheil des Zinnobers viel dunkler gefärbt erscheinen, als zuvor (durch Bildung von braunem Bleihyperoxyd, vgl. S. 686). — Endlich darf Zinnober, welcher beim Erhitzen ohne allen Rückstand verdampft, ausserdem noch beim Digeriren mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali diese nicht gelb färben (Schwefel), und es darf Salzsäure in der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit keinen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) veranlassen.

---

§ 450. Schwefelquecksilber ist gewöhnlich die Form, worin man das Quecksilber überzuführen sucht, wenn es sich um dessen quantitative Bestimmung handelt. Es sei denn, dass es sich in der fraglichen Substanz in der Form von

Quecksilberoxydul vorfindet und daneben keine Stoffe vorhanden sind, welche durch Chlorwasserstoff oder Chlornatrium gefällt werden. In solchem Falle kann durch das eine oder das andere dieser letzteren Reagentien das Quecksilber als Chlorür ausgefällt werden, dessen Gewicht durch 1,1775 dividirt zum Quotienten die entsprechende Menge Quecksilber giebt. Behufs der Abscheidung als Schwefelquecksilber muss das Quecksilber zunächst in Oxydsalz oder Chlorid übergeführt, falls es nicht schon als das eine oder das andere vorhanden ist, und dieses dann in Cyanquecksilber verwandelt werden, indem man die verdünnte saure Lösung zunächst mit einem Uebermaasse von Blausäure versetzt, dann Aetzkalilösung bis zur schwachen alkalischen Reaction zufügt und endlich Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuss einleitet. Man lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet dann bei + 100° und wägt. Das Gewicht mit 1,16 dividirt giebt die entsprechende Menge Quecksilber. Das Schwefelquecksilber ist nämlich

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.

$$\overset{100}{Hg} + \overset{16}{S} = 116. \text{ Nun ist } \frac{116}{100} = 1{,}16, \text{ folglich } \frac{116}{1{,}16} = 100.$$

Die S. 513 beschriebene Methode von Marozeau zur Prüfung des Iodkalium mittelst einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid ist *vice versa* von Personne zur maassanalytischen quantitativen Bestimmung des Quecksilbers vorgeschlagen und rücksichtlich ihres Werthes geprüft worden. Das Quecksilber muss zu diesem Behufe als neutrales Chlorid vorhanden sein und andere Quecksilberpräparate müssen demnach zuvor in dieses übergeführt werden, am besten durch Chlor bei Gegenwart von Alkali und unter Anwendung von Wärme, wobei in Folge von vorhandenem Chloralkalimetall kein Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen fortgeht. Personne wendet eine Iodkaliumlösung an, welche im Liter (1000 K.-C.) 33,2 Grm. Salz enthält, wovon folglich 10 K.-C. einem Decigrm. (0,1 Grm.) regulinischen Quecksilbers entsprechen. Werden zu 10 K.-C. solcher Lösung aus einer in $^1/_{10}$ K.-C. getheilten Bürette von der fraglichen Quecksilberchloridlösung (natürlicher Weise nach Austreibung allen freien Chlors) unter Umschütteln allmälig zugefügt, bis eine bleibende rosenrothe Färbung sich zeigt, so beträgt der Quecksilbergehalt der verbrauchten Flüssigkeit somit 0,1 Grm. — Bei einer in solcher Weise ausgeführten Prüfung des Zinnobers (wovon 1 Grm. in Anwendung genommen wurde) ergab sich dessen Quecksilbergehalt zu 86,95 % anstatt 86,21. (Man vgl. ausserdem S. 793.)

---

Eine quecksilberhaltige Composition eigenthümlicher Art, welche zuweilen unter dem Namen *Liquor Arsenici et Hydrargyri hydriodici s. Liquor s. Solutio Donovani* zur äusserlichen Anwendung gegen Psoriasis verordnet wird, wird folgendermaassen bereitet: Man reibe 6,88 Gr. metallisches Arsen, 15,38 Gr. metallisches Quecksilber und 50 Gr. Iod in einer Porcellanschaale mit ächter Porcellanglasur mit einer Drachme Weingeist zusammen, bis das Gemenge trocken und blassroth geworden ist. Man giebt darauf 8 Unzen destillirtes Wasser und eine halbe Drachme flüssige Iodwasserstoffsäure ($^1/_{10}$ Iodwasserstoffsäure enthaltend, vgl. S. 153) hinzu und kocht über der Weingeistlampe einige Secunden. Mann lässt erkalten, filtrirt in ein tarirtes Gefäss ab und süsst das Filter mit so viel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen genau 8 Unzen betrage. Der Gehalt dieser Flüssigkeit an arseniger Säure entspricht sehr nahe $^1/_8$ Gran in der Drachme.

*Solutio Donovani.*

---

III.

# CHEMISCHE ANALYSE.

---

## A. Chemische Analyse im Allgemeinen.

§ 1. Man bezeichnet mit dem Namen chemische Analyse oder Zerlegung die Anwendung der über das wechselseitige Verhalten der chemischen Elemente gewonnenen Erfahrungen zur Erkennung derselben, wenn sie in solchen Zuständen und Formen vorkommen, wo die blosse Anschauung zu solcher Erkennung gar nicht oder nur unvollkommen ausreicht. Was man unter Analyse im Allgemeinen

Hat die Untersuchung lediglich nur die Erforschung der Qualität des fraglichen Körpers und seiner Gemeng- oder Bestandtheile zum Gegenstande, so nennt man sie qualitavive chemische Analyse. Wünscht man aber nicht bloss die Qualität, sondern, wenn der fragliche Körper eine complicirte Verbindung oder Mischung ist, auch die absolute Quantität der in einem gegebenen Gewichte desselben vorhandenen ungleichartigen Stoffe kennen zu lernen, so muss der qualitativen Analyse auch eine quantitative folgen, welche jedoch nicht sowohl darin besteht, dass man die einzelnen Bestandtheile ohne Verlust rein abscheidet, denn dieses ist in den wenigsten Fällen möglich, sondern dass man sie in den Zustand von mit möglichst grösster Genauigkeit wägbaren Verbindungen von constanter und genau bekannter stöchiometrischer oder proncentischer Zusammensetzung überführt und als solche absondert, aus welchen dann durch Rechnung die entsprechende Menge des gesuchten Körpers mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Hat man z. B. Schwefel als Bestandtheil irgend eines Körpers ermittelt und will dessen Menge bestimmen, so kann dieses nur auf die Art sehr genau geschehen, dass man eine bestimmte Menge von dem fraglichen Körper einer Behandlung unterwirft, wodurch dessen Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, welche man alsdann auf Baryt überträgt und so schwefelsauren Baryt gewinnt, welcher vollständig abscheidbar und mit grosser Genauigkeit wägbar ist. Nun entspricht aber die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts genau den Verhältnissen: und unter qualitativer und quantitativer Analyse im Besonderen versteht.

$$\overbrace{BaO}^{68,5\ +8} + \overbrace{SO^3}^{16\ +\ 24} = 116,5,$$

d. h. 116,5 Gewichtsth. schwefelsaurer Baryt enthalten 16 Gewichtsth. Schwefel. Nun sind $\frac{116,5}{16} = 7,281$ und $\frac{116,5}{7,281} = 16$, folglich giebt jedwede Menge bei irgend einer quantitativen Prüfung gewonnenen schwe-

felsauren Baryts, durch 7,281 dividirt, als Quotienten die entsprechende Menge Schwefel. Handelt es sich nicht um die quantitative Bestimmung des Schwefels, sondern der Schwefelsäure, so ist der Divisor nicht 7,281, sondern 2,91, denn $\frac{116,5}{40} = 2,91$ und $\frac{116,5}{2,91} = 40$.

Reagentien und Reactionen.

§ 2. Die qualitative Untersuchung eines unbekannten Körpers geschieht zunächst dadurch, dass man einen Theil desselben der Einwirkung gewisser bekannter Mittel (Reagentien) unterwirft und aus den Erscheinungen und Veränderungen (Reactionen), welche diese in dem unbekannten Körper veranlassen, einen Schluss auf die Ab- oder Anwesenheit gewisser Stoffe in demselben und die Art dieser letzteren zu ziehen sucht. Um aber im Stande zu sein, aus den Reactionen sichere Folgerungen zu ziehen, so ist es ein unbedingtes Erforderniss, dass das Reagens, dessen man sich bedient, rein sei, d. h. nichts anderes enthalte, als was der Name besagt, und ebenso, dass man die Vorgänge, worauf die Reactionen sich gründen, und nicht minder die verschiedenen Modificationen genau kenne und erwäge, welche diese Reactionen unter gewissen abgeänderten Verhältnissen erleiden und erleiden müssen. Es ist überhaupt vor Allem höchst wichtig, vor der Vornahme irgend welcher Reaction sich selbst klar zu sein in Betreff des Zweckes, welchen man dabei vor Augen hat. Die Anwendung eines Reagens ist wie eine Anfrage zu betrachten, auf welche nur dann ein richtiger und deutlicher Bescheid erfolgen kann, wenn die Anfrage selbst deutlich und richtig gestellt war.

Deren Anwendung und Ausführung muss mit Bedacht geschehen.

Man wolle, z. B. in dem oben erwähnten Falle, die in einem gegebenen Körper möglicher Weise vorhandene oder erzeugte Schwefelsäure in der Form von schwefelsaurem Baryt zur Wahrnehmung bringen, so darf man zunächst nicht ausser Acht lassen, dass eine in der Auflösung solchen Körpers beim Zusatz eines gelösten Barytsalzes erzeugte Trübung nur dann mit Sicherheit auf Baryt hinweist, wenn die geprüfte Flüssigkeit ein gewisses Uebermaass an freier Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) enthält, gegenfalls auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure ein dem schwefelsauren Baryt äusserlich ähnlicher Niederschlag entstehen kann, weil auch noch andere Salze, welche keine Schwefelsäure-Salze sind, beim Zusammenbringen mit der Lösung eines Baryumsalzes einen Niederschlag veranlassen, welcher aber bei vorhandener freier Säure nicht entstanden sein würde, weil unter solchen Verhältnissen nur Schwefelsäure durch Barytlösung eine Fällung erleidet. Es ergiebt sich daher hieraus die Regel, dass bei Prüfung auf Schwefelsäure mit Anwendung eines aufgelösten Baryumsalzes die zu prüfende Flüssigkeit entweder vor oder nach mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert werden müsse. Aber auch hierbei ist es nöthig, Maass zu halten. Wäre man nämlich mit dem Zugeben von Salz- oder Salpetersäure und dann mit dem Zugeben von der Lösung des Baryumsalzes zu freigebig gewesen, so könnte auch unter solchen Verhältnissen bei Abwesenheit von Schwefelsäure eine Fällung eintreten, nämlich eine Fällung des als Reagens angewandten Baryumsalzes durch die übermässig zugesetzte Säure, weil sowohl Chlorbaryum als auch salpetersaurer Baryt in Flüssigkeiten, welche viel freie Salz- oder Salpetersäure enthalten, sehr wenig löslich sind. Es ergiebt sich daher als zweite Regel, dass sowohl die zu prüfende saure Flüssigkeit, als auch das Reagens selbst in dem gegebenen Falle verdünnt sein müssen. In einem andern Falle kann aber das Umgekehrte nothwendig sein, so z. B. wenn man mittelst einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natron ein Baryumsalz von einem Strontiumsalze unterscheiden will. Es darf hier die Flüssigkeit nicht allein keine freie Säure enthalten, sondern es darf auch die Lösung nicht sehr verdünnt sein, weil im ersten Falle Schwefel aus dem Reagens abgeschieden werden würde, im zweiten Falle auch bei Gegenwart eines Baryumsalzes die Reaction wohl ausbleiben könnte, da unterschwefeligsaurer Baryt im Vergleich zum unterschwefeligsauren Strontian zwar wenig, in viel Wasser aber doch in erheblicher Menge löslich ist.

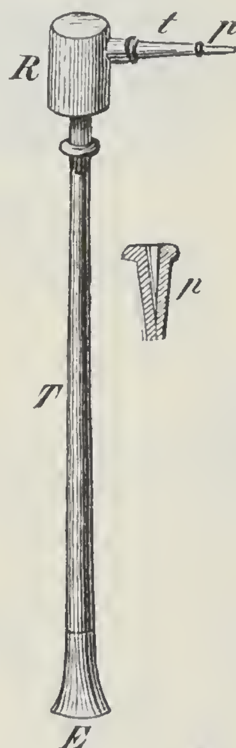
Man unterscheidet in Betreff der qualitativen chemischen Analyse: Prüfung auf trockenem Wege oder pyrochemische qualitative Analyse, und Prüfung auf nassem Wege oder hydrochemische qualitative Analyse. Wo beide vorgenommen werden, muss die erstere immer der zweiten vorangehen, wie denn überhaupt durch die erstere, welche mehrentheils verhältnissmässig nur geringe Hilfsmittel erfordert, sehr häufig Anzeigen gewonnen werden, welche für den Gang, den man bei der Prüfung auf nassem Wege einzuschlagen hat, wichtig sein können und dieselbe bedeutend abzukürzen im Stande sind.

## B. Chemische Analyse auf trockenem Wege.

Chemische Analyse auf trocknem Wege.

§. 3. Bei pyrochemischen Prüfungen muss der zu prüfende Körper in fester Form angewandt werden. Liegt daher derselbe nicht in solcher Form, sondern in Auflösung vor, und es soll nichts desto weniger die Prüfung auf trockenem Wege damit gemacht werden, so muss man etwas von der Flüssigkeit in einem Schälchen verdunsten und mit dem trockenen Rückstande die Prüfung vornehmen. — Unentbehrliche Hilfsmittel bei solchen Prüfungen sind zunächst das Löthrohr, dann die zur Aufnahme der zur Prüfung bestimmten Substanzen dienenden Unterlagen und endlich gewisse sogenannte Löthrohrreagentien.

Fig. 142.




Das Löthrohr.

A. Das Löthrohr. Fig. 142 zeigt die Form, welche es gegenwärtig meistentheils besitzt. Auf die gerade Röhre *T* ist ein cylindrischer Luftbehälter *R* gesteckt, der gleichzeitig als Windkasten und zur Ansammlung der ausgeathmeten Feuchtigkeit dient, und in diesem steckt in einem kurzen Ansatzrohre das Ausströmungsrohr *t*. Das Ganze ist aus Silber, Neusilber oder Messing angefertigt, muss aber in beiden letzteren Fällen mit einem Mundstück aus Horn *E* oder mit einer silbernen Einfassung versehen sein. Das Ausströmungsrohr *t* trägt am äussersten Ende entweder eine kleine Kappe *p* aus Platin, oder es ist an dasselbe eine kleine durchbohrte Platinplatte angelöthet, um der Spitze eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und Hitze-Einflüsse zu verleihen. Die Anwendung des Löthrohres selbst hat zum Zwecke, der vom Dochte einer entzündeten Kerze oder Lampe aufsteigenden Flamme eine seitliche Richtung zu geben, deren Hitzkraft auf einen kleinen Punkt zu concentriren und hierdurch endlich deren Intensität zu erhöhen.

Fig. 143.



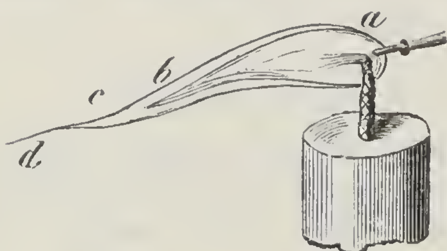

Beschaffenheit einer gewöhnlichen Kerzenflamme.

Brennt eine Kerze oder Lampe unter den gewöhnlichen Verhältnissen, so lassen sich an der Flamme (Fig. 143) drei Theile unterscheiden, nämlich erstens ein dunkler Kern *a* in der Mitte, zweitens ein ihn umgebender leuchtender Theil *c*, und drittens ein nur schwach leuchtender, die ganze Flamme umschliessender Mantel *b*. Den dunkeln Kern bilden die durch die Hitze aus dem Brennmaterial entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgase, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äussern Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme ist demnach auch der heisseste. Bringt man daher oxydirbare Körper in denselben, so oxydiren sie sich mög-

lichst schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Sauerstoffzutritt, sind gegeben. Es heisst daher dieser Theil der Flamme: Oxydationsflamme. Bringt man aber oxydirte Körper, welche Neigung haben, Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte statt: diese Körper werden durch den in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff ganz oder theilweise desoxydirt. Der leuchtende Theil der Flamme wird daher auch Reductionsflamme genannt.

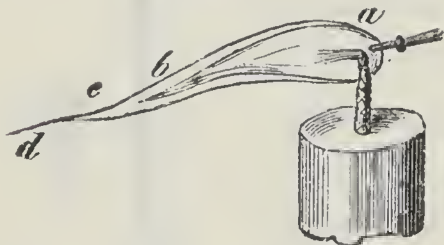
Beschaffenheit der durch das Löthrohr angefachten Flamme.

Fig. 144.



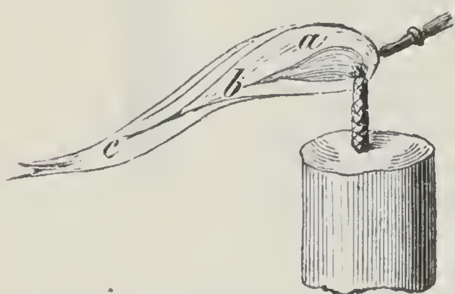

Wird nun mittelst des Löthrohres ein Luftstrom in die Flamme geführt, so wird diese dadurch seitwärts abgelenkt (Fig. 144), und es findet sowohl aussen um die Flamme durch den Sauerstoff der umgebenden Luft, als auch innen durch den Sauerstoff der eingeblasenen Luft ein Verbrennen statt. Die eingeblasene Luft strömt aber mit einer gewissen Heftigkeit in die Flamme, sie reisst daher die entwickelten Gase mit sich fort, mengt sich innig mit denselben und bewirkt ihre Verbrennung erst in einer gewissen Entfernung von der Löthrohrspitze. Diese Stelle *b*—*c* giebt sich durch ein bläuliches Licht zu erkennen. Sie ist die heisseste der ganzen Flamme, weil daselbst die Verbrennung in Folge der innigsten Mengung der Luft mit brennbaren Gasen am vollständigsten geschieht. Indem so der leuchtende Theil der Flamme auf beiden Seiten von sehr heissen Flammen umgeben ist, wird auch seine Temperatur ausserordentlich gesteigert, und diese Steigerung ist der hauptsächlichste Zweck, der durch das Löthrohr erreicht werden soll; der heisseste Punkt ist alsdann, wie natürlich, etwas vor der Spitze des innern Kerns, nämlich bei *c*. Bei *b* (innere oder Reductionsflamme) gehen die Reductionen, bei *d* (äussere oder Oxydationsflamme) gehen die Oxydationen vor sich. Die wirksamste oxydirende Flamme wird erzeugt, wenn man der Spitze des Löthrohres die in Fig. 145 dargestellte Stellung giebt; die grösste reducirende Wirkung dagegen wird erzielt, wenn die Spitze des Löthrohres nahe ausserhalb der Flamme sich befindet (Fig. 146). Man erzielt dadurch zwar eine weniger verlängerte, dagegen aber breitere Flamme, welche es gestattet, die Probe, welche dem Reductionsfeuer ausgesetzt werden soll, vollständig zu umhüllen und so vor Berührung mit der äusseren Luft zu bewahren. — Zur Erzeugung der Flamme selbst genügt in den meisten Fällen eine Weingeistlampe (Fig. 147); eine gute desoxydirende Flamme erhält man, wenn man eine mit einer Mischung aus 12 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Terpentinöl gefüllte Lampe oder auch eine starke Wachskerze oder endlich die mit Oel gespeiste Löthrohrlampe von Berzelius (Fig. 148) anwendet. Beim Gebrauche des Löthrohrs muss man zunächst einen ununterbrochenen Luftstrom hervorzubringen wissen, was auf die Art erreicht wird, dass man während des Einathmens durch die Nase die innerhalb der aufgeblasenen Backen enthaltene Luft durch Zusammenziehung der Backenmuskeln ausdrückt. Im Anfange ist dies zwar mit einiger Schwierigkeit verbunden, doch verschwindet dieselbe nach einiger Uebung bald, und es ist dann das Blasen durchaus mit keiner Anstrengung der Lungen verbunden. Man darf jedoch die Wirkung der Flamme durch stärkeres Blasen nicht übertreiben wollen, und braucht man eine

Fig. 145.



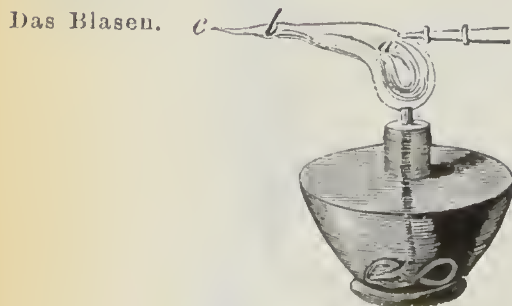

Die Reductionsflamme.

Fig. 146.



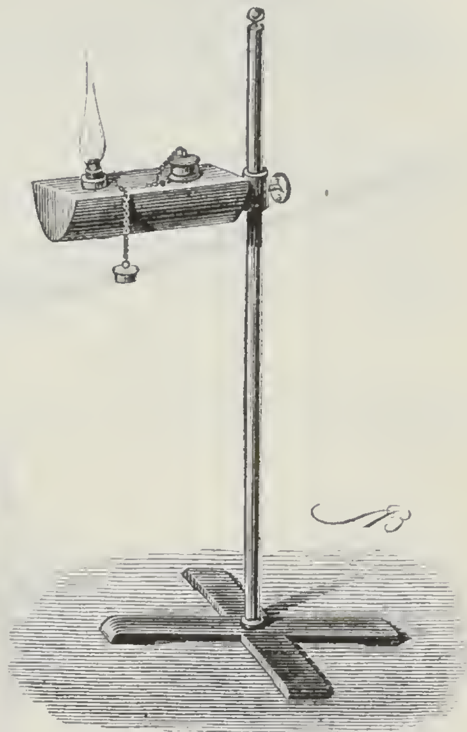

Das Blasen.

Fig. 147.



stärkere Hitze, so ist es vorzuziehen, das kleine Abzugsrohr mit einem anderen, dessen Oeffnung etwas weiter ist, zu vertauschen. Es ist daher jedenfalls gut, zwei derartige Ansatzröhren mit Oeffnungen von verschiedener Weite zu haben. Bei gewöhnlichen Löthrohrversuchen hält man das Rohr mit den Lippen und der einen Hand, um der Spitze die gehörige Richtung zur Flamme geben zu können, und bläst am bequemsten die Flamme zur Seite. Bei manchen Operationen, so beim Biegen und Ausziehen von Glasröhren, ist es jedoch angenehm, beide Hände frei zu haben, dann bedient man sich am einfachsten und bequemsten des in Fig. 149 dargestellten Löthrohrapparates.

Fig. 148.



B. Zur Aufnahme oder zur Unterlage für den zu erhitzenden Körper dienen hauptsächlich folgende Gegenstände

1. Glasröhren mit nur einem offenen Ende von 2—4''' innerer Weite und 4'' Länge, welche man mit Hülfe des so eben erwähnten Löthrohrapparates aus Glasröhren leicht selbst darstellen kann, oder kleine Glaskolben (Fig. 150). Sie dienen

Fig. 149.

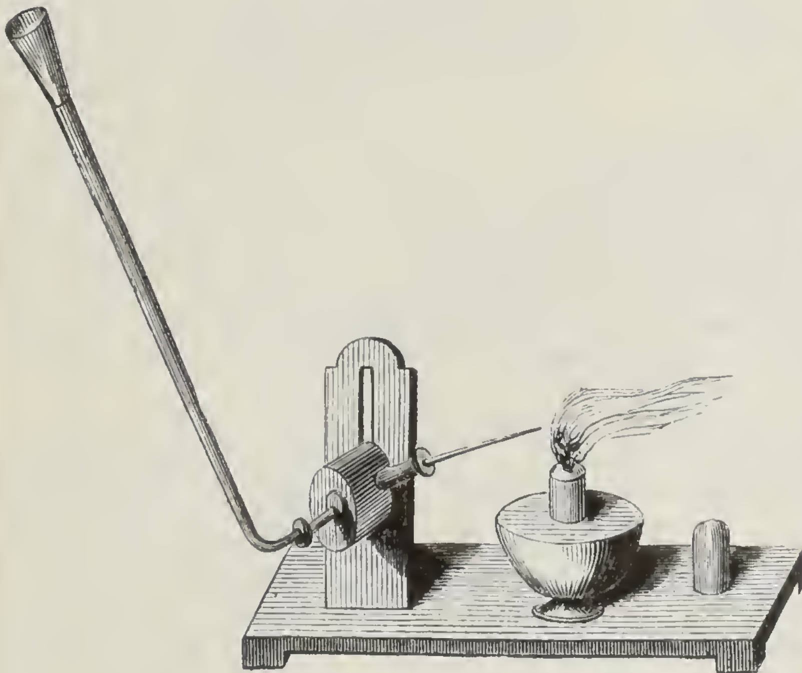
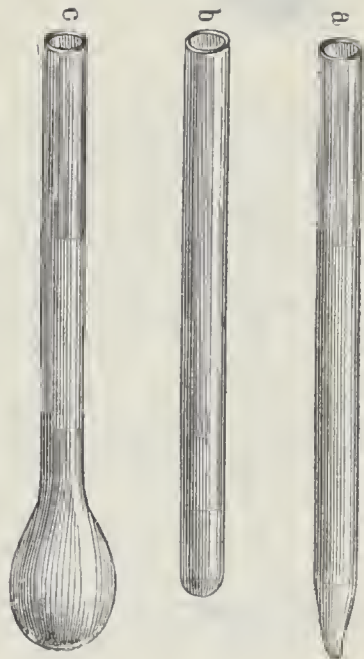


Fig. 150.




zur Prüfung auf verflüchtigbare Substanzen bei möglichst abgeschlossenem Luftzutritt, indem man den zu prüfenden Körper entweder für sich allein oder nach vorgängiger Vermischung mit einem reducirenden (Cyankalium) oder alkalischen (Natronkalk) oder sauren (saurem schwefelsauren Kali) Agens darin erhitzt.

2. Glasröhren, an beiden Seiten offen, 2''' weit und 5—6'' lang, durch Zerschneiden von längeren Glasröhren von derselben Weite bereitet. Sie werden vorzugsweise da angewandt, wo man die atmosphärische Luft während

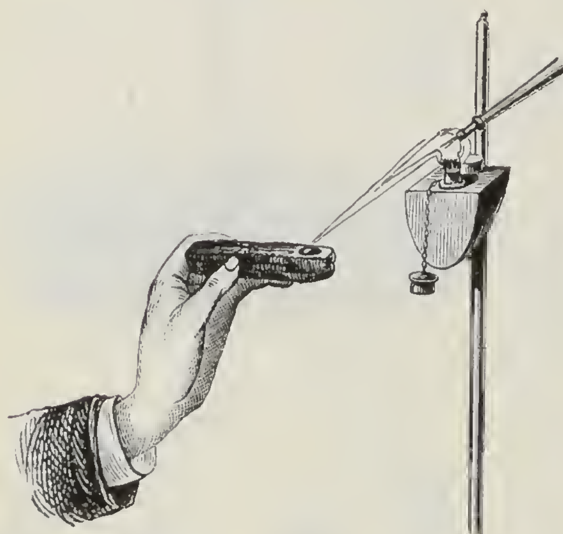
Unterlage bei Löthrohrversuchen.

des Erhitzens gleichzeitig auf die Probe einwirken lassen will, und zu diesem Zwecke behufs der bequemen Anwendung gegen das eine Ende etwas gekrümmt sein (Fig. 151).

Fig. 151.




Fig. 152.



3. Holzkohle. Man wählt hierzu eine vollkommen verkohlte, dichte und trockene Fichtenkohle ohne Astknoten und mit möglichst nahe aneinanderliegenden Jahresringen. Sie wird in parallelepipedische Stücke von etwa 6″ Länge und 2″ Breite gesägt, und zwar so, dass die Jahresringe zweier langen Seiten (von 2″ Breite) annähernd senkrecht geschnitten werden. Man gebraucht die Kohle als Unterlage besonders bei Prüfung metallischer oder solcher Substanzen, aus welchen bei der Prüfung möglicher Weise metallische Substanzen reducirt werden könnten. Der zu erhitzende Körper wird in ein flaches Grübchen nahe an dem der Flamme zugekehrten Rande der Kohle gelegt (Fig. 152).

4. Platindraht von der Stärke dünner Klavierseiten und in Stücken von 4—5″ Länge geschnitten. Ein solcher Draht wird beim Gebrauche an einem Ende zu einem Oehr gebogen, dieses befeuchtet, dann in die zu prüfende Substanz getaucht, wodurch so viel daran hängen bleibt, als zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist. Soll die zu prüfende Substanz auf dem Platindraht mit einem Fluss (Soda, Borax, Phosphorsalz) behandelt werden, so taucht man das befeuchtete Ende zuerst in den Fluss, schmilzt diesen zu einer Perle, befeuchtet diese abermals, bringt etwas von dem zu prüfenden Körper darauf und erhitzt von Neuem, und zwar je nach Erforderniss in der äusseren oder inneren Flamme. Man macht übrigens von dem Platindraht mehrentheils nur dann erst Anwendung, wenn man sich durch Versuche auf der Kohle überzeugt hat, dass die Probe weder leicht reducirbare, noch flüchtige, die Kohle beschlagende Metalle enthält.

5. Platinblech, nicht allzu dünn, 2″ lang und 1″ breit. Es dient zu Erhitzungs- und Schmelzungsversuchen mit Substanzen, bei welchen man die reducirende Wirksamkeit der Kohle vermeiden oder welche man von unten der Einwirkung einer allmälig gesteigerten Hitze unterwerfen will. Noch mehr als bei Anwendung des Platindrahtes muss man darauf achten, auf dem Platinbleche keine Substanzen zu erhitzen, aus denen während der Erhitzung metallische oder andere Stoffe möglicher Weise reducirt werden könnten, welche Neigung haben, mit dem Platin sich zu verbinden und dadurch die Unterlage zu zerstören. Zum Anfassen des Platinblechs bedient man sich einer Pincette mit Platinspitze (Fig. 153).

Fig. 153.



C. Die am häufigsten angewandten pyrochemischen Reagentien sind folgende:

Löthrohrreagentien.

1. Natronkalk, dessen Darstellung S. 526 angegeben. Man bedient sich desselben zur Prüfung auf Stickstoff (S. 370), auf Ammoniak (S. 371. 832) und auf Quecksilber (S. 788. 833) durch Erhitzen eines innigen Gemenges der zu prüfenden Substanz mit der 4—5fachen Menge von dem Reagens in einem Glaskölbchen.

2. Cyankalium, und zwar entweder das auf nassem Wege durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Aetzkali, oder das auf trockenem Wege durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz ohne Zusatz von kohlensaurem Kali dargestellte Präparat. Es ist ein überaus kräftiges Reductionsmittel und wird bei Versuchen auf der Kohle in Verbindung mit trocknem kohlensauren Natron, um die Schmelzbarkeit zu vermindern, angewandt und bei Versuchen im Glaskölbchen in Vermengung mit Magnesit oder kohlensaurem Kalk, um die Schmelzung ganz zu beseitigen. Man darf jedoch bei Anwendung dieses Reagens dessen grosse Giftigkeit niemals ausser Acht lassen, und muss ebenso von der Abwesenheit von Salpetersäure in der betreffenden Probe überzeugt sein, da salpetersaure Salze mit Cyankalium erhitzt gefährliche Detonationen veranlassen.

3. Soda oder wasserleeres reines kohlensaures Natron. Es dient hauptsächlich zur Beförderung der Reduction der Metalloxyde und Schwefelmetalle auf Kohle und zur pyrochemischen Erkennung der Schwefelsäure, des Chroms und des Mangans auf Platindraht.

4. Borax. Gereinigter Borax, durch Erhitzen vom grössten Theile seines Wassers befreit und darauf gepulvert. Er dient als pyrochemisches Auflösungsmittel von Metalloxyden, deren besondere Wesenheit sich nun aus der dadurch der Boraxperle mitgetheilten verschiedenen Färbung erkennen lässt.

**Phosphorsalz.**

5. Phosphorsalz (*Sal microcosmicum*), ein natrium- und ammoniumhaltiges dreibasisches Phosphorsäuresalz = NaO, AmO, HO cPO$^5$ + 8HO, welches man am besten folgendermaassen bereitet: 10 Th. officinelle Phosphorsäure werden in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte oder den dritten Theil verdunsten gelassen, darauf mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt, in der noch heissen Flüssigkeit 8 Th. zerriebenes, krystallisirtes offic. phosphorsaures Natron gelöst und die Lösung zum Krystallisiren an einen kalten Ort hingestellt. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet diese zwischen vielfachem Fliesspapier und bewahrt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe.

**Dessen Wirksamkeit als Löthrohrreagens.**

Das Phosphorsalz wird bei Versuchen auf Platindraht als Auflösungs- und Flussmittel benutzt. Es wird nämlich in der Hitze, wo das Ammon entweicht, in saures phosphorsaures Natron verwandelt, welches nun einer Säure ähnlich wirkt, salzartige Verbindungen zerlegt, die Basen oder auch die Säure, wenn diese eine Metallsäure ist, aufnimmt und damit mannigfaltige gefärbte Gläser liefert, je nach der Art des metallischen Radicals und je nachdem man die oxydirende oder die reducirende Flamme auf die Probe einwirken lässt. Die Beschaffenheit dieser Färbung führt ebenso wie bei den Versuchen mit Borax zur Erkennung und Unterscheidung der Oxyde. Eine weitere Anwendung von Phosphorsalz ist die mit Zuziehung von Kupferoxyd (vgl. unten), wobei es durch Borax nicht ersetzt werden kann. — Die Anwendung des Phosphorsalzes ist übrigens weniger bequem, als die des Boraxes, da es wegen seines bedeutenden Wassergehaltes ausserordentlich leicht schmilzt und von dem Platindraht abtröpfelt. Man kann sich auf die Art helfen, dass man es zuerst durch allmäliges Erhitzen auf der Kohle entwässert und nun das Oehr des Platindrahtes in die zähgewordene Masse taucht.

6. Zweifach-schwefelsaures Kali wird bei Versuchen im Glaskolben theils für sich allein, theils mit einem Zusatz von Kupferfeile oder von Manganhyperoxyd angewandt, um durch seinen Gehalt an freier Schwefelsäure aus Verbindungen gewisse Stoffe auszutreiben, die dann durch den Geruch (Essigsäure, Chlor), oder durch die Farbe ihres Dampfes (salpeterige Säure, Iod, Brom), oder durch ihre ätzende Wirkung auf das Glas (Fluorwasserstoffsäure) erkannt werden können. — Es muss vollkommen frei von Salpetersäure, als auch von Salzsäure sein und wird in solchem Zustande leicht gewonnen, indem man 2 Th. gepulvertes neutrales schwefelsaures Kali in einem Platintiegel mit 1 Th. reiner conc. Schwefelsäure übergiesst, allmälig erhitzt, bis das Ganze ruhig fliesst, und dann auf einen Porcellanscherben ausgiesst. Nach dem Erstarren wird es fein zerrieben und in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

7. Salpetersaures Kobaltoxydul, chemisch rein und in aufgelöstem Zustande, wird besonders zur Reaction auf Thonerde, Magnesia, Zinkoxyd und Titansäure benutzt, welche, damit befeuchtet und geglüht, gewisse charakteristische Färbungen (Thonerde: blau; Magnesia: blassroth; Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titansäure: grün) annehmen.

8. Salpetersaures Nickeloxyd. Man gebraucht es bei Versuchen auf Platindraht zur Prüfung auf Kali, indem eine Boraxperle, welche man durch Schmelzen von mit der Nickellösung befeuchtetem Borax gewonnen, durch Kali und dessen Verbindungen mit anorganischen Säuren blau gefärbt wird. Zu diesem Zwecke ist es aber nöthig, dass das Reagens gänzlich kobaltfrei sei; man erkennt dies, wenn die damit versetzte Boraxperle braun, aber nicht bläulich gefärbt erscheint.

Pyrochemische Erkennung von Chlor, Brom und Iod.

9. Kupferoxyd wird zur Prüfung auf Chlormetalle benutzt. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von Phosphorsalz, löst darin soviel Kupferoxyd auf, dass man eine tief dunkelgrüne Perle erhält und setzt nun den Körper hinzu, der auf Chlor geprüft werden soll. Enthält die Probe Chlor, so umgiebt sich die Perle mit einer schönen blauen, in die Purpurfarbe sich ziehenden Flamme, welche so lange anhält, als noch irgend etwas Chlor übrig ist. Keine von den Mineralsäuren, welche im Mineralreiche vorkommen, bringt etwas Aehnliches hervor, und die, deren Kupfersalze für sich selbst der Löthrohrflamme eine Farbe geben, geben keine, wenn sie zu Phosphorsalz zugefügt werden. Brommetalle geben mit Phosphorsalz und Kupferoxyd zwar auch eine blaue Flamme, aber die Farbe zieht sich nicht ins Purpurfarbene, sondern ins Grüne, besonders an den Kanten. Iodmetalle färben unter denselben Verhältnissen die Flamme schön und stark grün.

10. Chlorsilber, dessen Anwendung in neuerer Zeit von H. Gerike empfohlen worden, um bei der Prüfung vor dem Löthrohre gewisse, durch sich verflüchtigende Chlorverbindungen bedingte Flammenfärbungen besonders deutlich hervortreten zu machen. Es soll das Chlorsilber zu diesem Zwecke mit Wasser zu einem Breie angerührt und in einem Fläschchen mit Glasstöpsel vorräthig gehalten und als Unterlage Eisendraht genommen werden (Pharmac. Centralblatt, 1855, S. 195 u. ff.).

Silberblech.

11. Silber. Silberblech oder ein kleiner Silberspatel wird bei der Prüfung auf Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze benutzt, indem man zunächst durch Schmelzen der fraglichen Substanz mit Soda auf Kohle Schwefelnatrium zu erzeugen sucht und nun das Product auf das Silber bringt und mit Wasser benetzt — bei Vorhandensein von Schwefelnatrium entsteht auf dem Silber an der Berührungsstelle ein dunkler Fleck durch Bildung von Schwefelsilber. (Der gebildete Fleck lässt sich durch befeuchtete Holzkohle oder feine Knochenasche augenblicklich wieder wegschleifen.)

Zinn.

12. Zinn in der Form von Stanniol, das man in lange, ½″ breite Streifen schneidet und fest aufrollt. Es wird benutzt, um in Glasflüssen (Borax- und Phosphorsalzglas) den grössten Grad von Reduction hervorzubringen, indem man zu diesem Zwecke die noch heisse Perle mit dem freien Ende des aufgerollten Zinnstreifens berührt, wodurch ein klein wenig geschmolzenes Zinn auf den Fluss abgesetzt wird, welcher dann schnell auf einen Augenblick im Reductionsfeuer umgeschmolzen wird. Man führt solchen Versuch gewöhnlich auf der Kohle aus, besonders bei Anwesenheit von Borax. Bei einiger Vorsicht kann es aber auch auf dem Platindraht geschehen.

## Ausführung der pyrochemischen Analyse.

Die pyrochemische qualitative Analyse besteht in der Ausführung gewisser, am besten in nachstehender Ordnung aufeinanderfolgender Operationen, wofern nämlich die Beschaffenheit des Prüfungsobjectes, oder die Resultate einer vorangegangenen Prüfung die eine oder die andere dieser

Operationen nicht ausschliessen oder überflüssig machen, und in der genauen Beobachtung der dabei vorkommenden Erscheinungen, aus denen sich das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein gewisser Stoffe und Verbindungen erkennen lässt.

## I. Prüfung im Glaskolben oder in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre.

§ 4. 1. Man schüttet eine nur kleine Probe von der zu untersuchenden Substanz in das Glaskölbchen oder in die Glasröhre oder in einen schmalen Probircylinder (S. 827 Fig. 150. a. b. c.), und erhitzt dieselbe, das Gefäss mehr oder weniger geneigt haltend, ersteres besonders, wenn beim Erhitzen Feuchtigkeit aufsteigt, welche bei Zurückfliessen eine Zerrtrümmerung des Gefässes veranlassen würde, zuerst schwach, am besten

**Prüfung im Glaskolben für sich allein.**

Fig. 154.

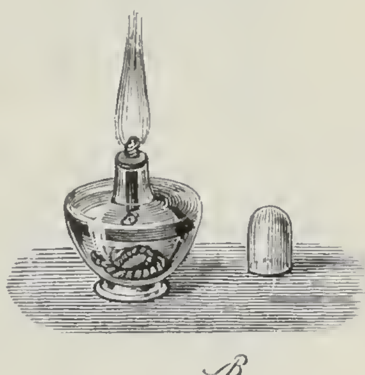
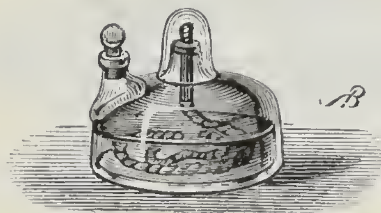


Fig. 155.



über der gewöhnlichen Weingeistlampe (Fig. 154, 155) und dann allmälig stärker. — Man erfährt hierdurch, ob der fragliche Körper:

a) leicht, schwierig oder nicht schmelzbar ist;

b) verkohlt, d. h. unter Ausstossung empyreumatischer Dämpfe sich schwärzt, was darauf hinweisen würde, dass derselbe eine organische Substanz ist oder enthält, und zwar meistens eine stickstofffreie, wenn die Dämpfe sauer, eine stickstoffhaltige, wenn die Dämpfe alkalisch reagiren, was man sehr leicht mittelst Reagenspapier ermittelt;

c) seine Farbe wechselt, und zwar dauernd (z. B. Bleiweiss, grüne und blaue Kupfersalze) oder nur vorübergehend (z. B. Zinkweiss, Mennige, Quecksilberoxyd);

d) unter Feuererscheinung sich zersetzt (z. B. Schiesspulver und andere derartige Feuerwerksätze, Nitroverbindungen, vgl. S. 18 u. 379);

e) wasserhaltig ist, insofern in solchem Falle Feuchtigkeit im oberen Theile der Röhre sich niederschlägt. Hierbei darf man nicht unterlassen, zu prüfen, ob dieses Wasser sauer oder alkalisch reagirt, welche letztere Erscheinung auf gleichzeitige Entwickelung von Ammoniak hinweisen würde;

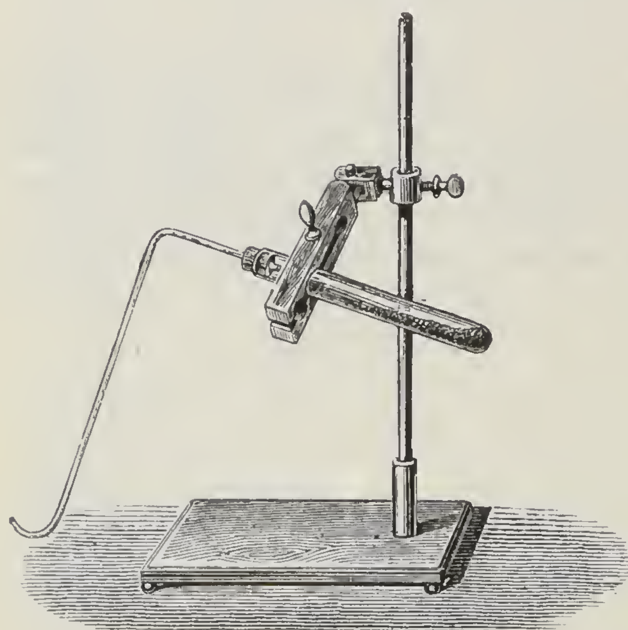
f) gasige Producte abgiebt, und zwar röthlichgelbe (gewisse salpetersaure und salpeterigsaure Salze) oder farblose, zu deren Erkennung und näherer Unterscheidung man während der Erhitzung ein entzündetes Spähnchen vor die Mündung des Glaskolbens hält:

das Spähnchen brennt fort, und zwar lebhafter als ausserhalb — dies deutet auf Sauerstoffgas und demnächst auf eine Substanz, welche unter

solchen Verhältnissen Sauerstoff abgiebt (Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleihyperoxyd, Antimonsäure, chlor-, brom- und iodsaure Salze);

das Spähnchen verlöscht, ohne gleichzeitig eine Entflammung innerhalb der Röhre zu bewirken — dies weist auf Kohlensäure- oder Schwefeligsäuregas und demnächst auf ein durch Hitze zersetzbares kohlensaures oder schwefelsaures (auch unterschwefelsaures) Salz hin;

Fig. 156.

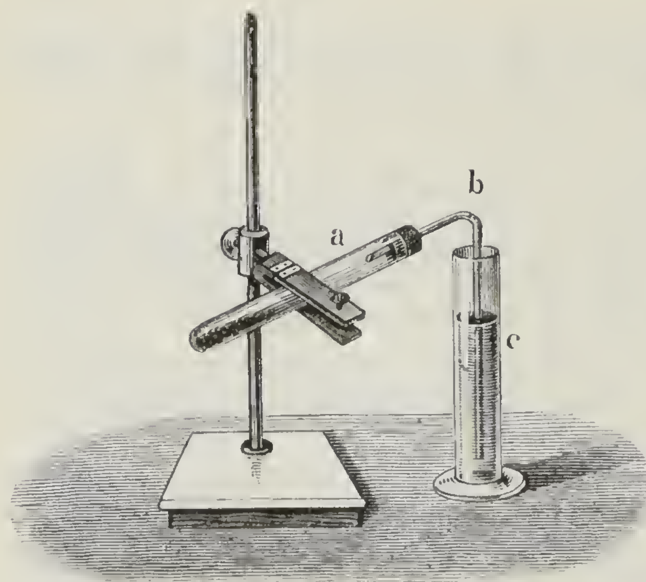


das entzündete Spähnchen veranlasst eine Entflammung an der Mündung des Kolbens, dies würde z. B. mit Oxalsäure und gewissen oxalsauren Salzen eintreten, welche beim Erhitzen Kohlenoxydgas geben, welches mit blauer Flamme brennt.

(Man kann auch das sich entwickelnde Gas (Fig. 156) unterhalb eines mit Kalk- oder Barytwasser gefüllten Cylinders leiten. — Schwefeligsäuregas und Kohlensäuregas werden unter Trübung der Flüssigkeit absorbirt, Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas sammeln sich in dem Cylinder an.)

g) ganz oder theilweise sublimirbar ist, und zwar ohne vorher zu schmelzen (z. B. arsenige Säure, Quecksilberchlorür, Arsenmetall), oder nach vorgängiger Schmelzung (z. B. Schwefel, Quecksilberchlorid, Iodquecksilber, Schwefelarsen, antimonige Säure).

Fig. 157.




Prüfung mit Natronkalk,

2) Man vermischt eine kleine Probe von dem fraglichen Körper mit dem 4—6fachen Volum ausgeglühten Natronkalks, schüttet diese Mischung in das Kölbchen und erhitzt über der Weingeistlampe rasch bis zum Glühen. — Man erfährt hierbei:

a) ob man einen Körper vor sich hat, welcher unter diesen Verhältnissen Ammoniak, dessen Auftreten so leicht durch den Geruch und die Wirkung auf rothes Lackmuspapier erkannt werden kann, entweder als Educt (Ammoniaksalze und ammoniakhaltige metallische Niederschläge vgl. S. 795) oder als Product (stickstoffhaltige, organische Substanzen vgl. S. 370) liefert.

(Diese Prüfung kann auch mit Anwendung eines mit einem Gasausführungsrohre *b* versehenen Reagircylinders *a* ausgeführt und das sich entwickelnde Gas in etwas Wasser *c* aufgefangen werden, Fig. 157, man muss sich dabei aber wohl vorsehen, dass die Flüssigkeit nicht zurücksteige, daher den Glühapparat nach Beendigung des Versuchs zugleich mit der noch brennenden Lampe emporheben.)

b) ob man es mit quecksilberhaltigen Körper zu thun hat, da durch Natronkalk unter diesen Verhältnissen alle quecksilberhaltigen Verbindungen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden. Die letztere bildet dann ein graues Sublimat, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die beim Berühren zu grösseren zusammenfliessen.

3) Man vermischt eine kleine Probe von dem fraglichen, durchaus trockenen Körper mit dem 10—12fachen Volum von dem völlig trockenen Gemenge aus Cyankalium und Magnesit und erhitzt in der Glasröhre oder Glaskölbchen (S. 743 Fig. 137) bis zum Glühen — bei Anwesenheit einer arsenikalischen Verbindung wird metallisches Arsen aufsublimirt. mit Cyankalium,

4) Man vermischt eine Probe von dem fraglichen Körper mit dem 4—5fachen Volum gepulverten geschmolzenen sauren schwefelsauren Kalis, erhitzt das Gemenge in einem trockenen Reagircylinder oder kleinen Glaskolben (Fig. 131) allmälig bis zum Glühen und beobachtet dabei: mit saurem schwefelsauren Kali.

a) ob sich violette Dämpfe entwickeln, welche auf die Gegenwart gewisser Iodalkalimetalle und iodsaurer Salze hinweisen würden;

b) ob orangegelbe Dämpfe, von der Anwesenheit eines Brommetalles herrührend, auftreten;

c) ob Essigsäure, durch den Geruch erkennbar, ausgetrieben wird;

d) ob eine Corrosion des Glases, im oberen Theil der Röhre wahrnehmbar, stattfindet, welche von der Anwesenheit eines Fluormetalles zeugen würde.

5) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Kupferfeile zu dieser Mischung aus dem zu prüfenden Körper und dem sauren schwefelsauren Kali angestellt — das Auftreten von gelben salpeterigsauren Dämpfen weist auf ein salpetersaures Alkalisalz hin. Prüfung im Glaskolben mit saurem schwefelsauren Kali und Kupferfeile,

6) Dieselbe Prüfung wird mit einem Zusatze von Manganhyperoxyd zu der Mischung aus dem fraglichen Körper mit saurem schwefelsauren Kali ausgeführt — man erkennt aus dem Auftreten von Chlordämpfen die Gegenwart eines unter diesen Umständen zersetzbaren Chlormetalles. mit schwefelsaurem Kali und Manganhyperoxyd.

## II. Prüfung in der an beiden Enden offenen Glasröhre.

§ 5. Der zu untersuchende Körper wird in Pulverform etwa $^1/_2$ Zoll tief in die Röhre eingeschoben und diese an der Stelle, wo der Körper liegt, allmälig erhitzt. Am zweckmässigsten ist es, der Röhre die nebenstehende Form (Fig. 158) zu geben. Die Probe fällt während des Versuches nicht so leicht heraus, während durch die Richtung nach aufwärts des Theiles $a$—$c$ der Luftzug und das stete Einströmen von Luft durch $a$ unterhalten wird. Auf diese Weise wird eine Röstung (eine oxydirende Erhitzung) hervorgebracht, bei welcher bei Schwefelmetallen der Schwefel zu schwefeliger Säure (leicht am Geruch und an der Wirkung auf einen genässten Streifen in verdünnte Iodsäurelösung getauchten Stärkepapieres erkennbar), bei Arsenmetallen das Arsen zu arseniger Prüfung in der offenen Glasröhre.

Fig. 158.



Säure (in mikroskopischen kleinen Krystallen aufsublimirend), bei Antimonmetallen das Antimon zu antimoniger Säure, bei Tellurmetallen das Tellur zu telluriger Säure (beide in Pulverform sich anlegend) oxydirt und verflüchtigt werden. Arsenige Säure und antimonige Säure können beide von der Stelle, wo sie sich sublimirt haben, durch Erhitzen fortgetrieben werden; die tellurige Säure, welche hierbei zu kleinen Tropfen zusammenschmilzt, nur scheinbar. Unter den Schwefelmetallen wird Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und ganz oder theilweise verflüchtigt; Schwefelquecksilber verbrennt zu schwefeliger Säure und giebt ein Sublimat von metallischem Quecksilber; Schwefelarsen giebt nebst schwefeliger Säure auch ein weisses Sublimat von arseniger Säure, und nicht selten sublimirt auch gleichzeitig ein Theil des Schwefelarsens unverändert; Schwefelzinn giebt nebst schwefeliger Säure einen weissen Rauch von Zinnoxyd, welches durch stärkeres Erhitzen der Stelle, wo es sich ablagert, weder geschmolzen, noch verflüchtigt werden kann; Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmangan geben nur schwefelige Säure aus, während nicht verflüchtigbares Metalloxyd zurückbleibt. Um aber dieses vollständig zu erreichen, muss das Rösten langsam bei allmälig gesteigerter Temperatur und gutem, durch Geneigthalten der Röhre bewirktem Luftzuge vor sich gehen, weil sich sonst auch unoxydirte flüchtige Stoffe sublimiren können und andererseits die geröstete Substanz leicht zusammensintert. Bezweckt man eine möglichst vollständige Abröstung, so muss die Substanz, nach einige Minuten langer Behandlung in der Röhre, in einen Achatmörser geschüttet, zerrieben und dann abermals geröstet werden. Dieses abwechselnde Rösten und Zerreiben wiederholt man so lange, bis keine flüchtigen Stoffe mehr entweichen. Der nicht verflüchtigbare Röstrückstand kann nun einer weiteren Prüfung durch Erhitzen mit Soda auf der Kohle oder mit Flussmitteln auf dem Platindraht unterworfen werden.

Der Röstprocess in der offenen Glasröhre.

[Der Anfänger thut gut, um die nöthige Erfahrung in dieser Art von Prüfungen zu erlangen, durch wiederholte Versuche mit bekannten, hierhergehörigen Substanzen (Schwefelquecksilber, Schwefelantimon, Schwefelzink, Schwefelblei, Schwefelzinn, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Arseneisen u. s. f.) in der eben angedeuteten Weise die nöthige Uebung und auf eigene Anschauung gegründete Sachkenntniss sich zu verschaffen. Dasselbe gilt von den übrigen vorhergehenden und nachfolgenden Prüfungen.]

## III. Prüfung auf der Kohle.

Prüfung auf der Kohle.

§ 6. 1) Besteht die zu prüfende Substanz aus einer festen Masse und lässt sich erhitzen, ohne zu verknistern, so wendet man zur Probe ein kleines Stückchen an, im Gegentheil (wie z. B. bei Kochsalz und Brechweinstein) muss sie möglichst fein pulverisirt werden. Zur Prüfung legt man nun die Probe auf eine etwas vertiefte Stelle der Kohle, und zwar, wie schon früher erwähnt, auf die Seite, wo die Jahresringe auf der Kante stehen, so dass sich die Probe nahe an dem Ende befindet, welches man der Löthrohrflamme zu nähern gedenkt, hält die Kohle horizontal und leitet zuerst eine schwache Oxydationsflamme über die Probe hin und lässt dann allmälig eine immer stärkere Hitze auf dieselbe einwirken. Zu den

bemerkenswerthesten Erscheinungen, welche sich hierbei darbieten können, gehören besonders folgende:

Prüfung auf der Kohle.

a) Die Substanz schmilzt, verdampft, entzündet sich und verbrennt mit russender Flamme ohne allen Rückstand oder mit nur geringem kohligen Rückstand — man hat es höchst wahrscheinlich mit einem mehr oder weniger verflüchtigbaren organischen Körper zu thun.

b) Die Substanz verbrennt mit blauer Flamme ohne Rückstand — Schwefel oder Schwefelquecksilber (Zinnober oder Quecksilbermohr) oder auch Selen, welches dabei einen widerlichen Geruch nach faulem Rettig ausstösst.

c) Die Substanz schmilzt, stösst entzündliche Dämpfe aus, bläht sich mehr oder weniger auf und verkohlt. — Man hat es mit einem nicht flüchtigen organischen Körper zu thun oder mit einem organisch-sauren Salze, dessen Säure beim Erhitzen zerstört wird, während die Base kohlensauer (die alkalischen und alkalisch-erdigen) oder säurefrei oder auch reducirt zurückbleibt und das Metall im letzteren Falle, wenn verdampfbar, verflüchtigt wird, dabei aber von Neuem sich oxydirt (mit Ausnahme des Quecksilbers) und einen Beschlag von Oxyd auf der Kohle absetzt. — Oxalsaure Salze zeigen mit Ausnahme des Verkohlens ähnliche Erscheinungen.

d) Die Substanz kommt leicht in Fluss, schon wenn die Löthrohrflamme oberflächlich darüber gerichtet wird, wird aber allmälig wieder fest und schmilzt erst bei stärkerem Feuer von Neuem. — Dies ist mit vielen Salzen, welche reich an Krystallwasser sind, der Fall.

e) Die Substanz schmilzt erst bei stärkerem Feuer, ohne Farbeänderung und ohne sich zu verflüchtigen, und zieht sich endlich in die Poren der Kohle ein. — Dieses Verhalten ist vielen Salzen mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis eigenthümlich. Bei kräftiger Einwirkung der Reductionsflamme reagirt der Rückstand gewöhnlich alkalisch und entwickelt wohl auch beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure den Geruch nach Schwefelwasserstoff (schwefelsaure Salze).

f) Die Substanz schmilzt mehr oder weniger leicht und veranlasst dabei ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle. Man hat es mit einem salpetersauren, chlorsauren, iodsauren oder bromsauren Salze zu thun.

g) Die Substanz verpufft unmittelbar bei Annäherung der Flamme — Man hat eine explodirende Mischung (Schiesspulver, Feuerwerkssatz) oder Verbindung (z. B. eine sogenannte Nitroverbindung oder gepaarte Salpetersäure) vor sich.

h) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen und ohne Beschlag zu geben. — Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd.

i) Die Substanz verdampft, ohne vorher zu schmelzen, setzt aber einen Beschlag auf die Kohle ab. — Arsen, arsenige Säure, Quecksilberchlorür, Salmiak, welche leicht anderweitig zu unterscheiden sind.

k) Die Substanz schmilzt, verdampft und giebt einen Beschlag. — Schwefelarsen, Quecksilberchlorid, Iodquecksilber, Chlorzinn, Chlorwismuth, Chlorblei, Chlorzink, nicht minder auch die Chlor-, Brom- und Iodalkalimetalle, welche alle anderweitig ebenfalls leicht unterschieden werden können.

l) Die Substanz ist weiss, schmilzt schwer oder auch gar nicht, ändert auch ihre Farbe nicht und giebt keinen Beschlag. — Dieses Verhalten ist der Kieselsäure, vielen kieselsauren Salzen, der Thonund Talkerde, den alkalischen Erden, welche letztere dabei mit intensivem Lichte erglühen, und mehreren alkalisch-erdigen Salzen eigenthümlich.

Prüfung auf der Kohle.

m) Die Substanz ist farbig, scheint keine Veränderung zu erleiden, ausser etwa dunkler oder heller von Farbe zu werden, schmilzt und raucht nicht, giebt auch keinen Beschlag. — Dieses Verhalten zeichnet manche Metalloxyde aus, so die Oxyde des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Chroms.

n) Die Substanz ist unschmelzbar, unveränderlich im Oxydationsfeuer; giebt im Reductionsfeuer zwar kein Metallkorn, aber einen Rauch, welcher dann die Kohle beschlägt. — Dies ist besonders mit Zinkoxyd (und den oxydirten zinkischen Erzen) und Cadmiumoxyd der Fall, welche durch die innere Flamme zu Metall reducirt werden, dessen Dampf sich von Neuem oxydirend den Beschlag auf der Kohle veranlasst.

Der Zinkbeschlag befindet sich nahe an der Probe, ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Der Cadmiumbeschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, in jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein.

o) Die Substanz schmilzt oder schmilzt nicht, giebt aber im Reductionsfeuer Metallkörner und einen Beschlag. — Dies ist mit vielen Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall.

Die Bleikörner sind weich. Der Beschlag ist in der Wärme dunkelcitronengelb, nach dem Erkalten schwefelgelb, verändert im Oxydationsfeuer seine Stelle, weil das Bleioxyd durch die bis zum Glühen erhitzte Kohle reducirt, das reducirte Blei aber sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird. Lässt man die Reductionsflamme auf den Beschlag einwirken, so geschieht zwar Dasselbe, es lässt sich aber dabei ein azurblauer Schein wahrnehmen. Bei manchen Bleiverbindungen erscheint oberhalb des gelben Beschlages auch ein weisser. Dies ist besonders beim Schwefelblei der Fall, welches einen weissen Beschlag von schwefelsaurem Bleioxyd giebt.

Die Wismuthkörner sind nach dem Erkalten spröde. Der Beschlag ist in der Wärme dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citronengelb. Er lässt sich wie der Bleibeschlag und aus demselben Grunde mit jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben, besitzt aber nicht die Eigenschaft, im Reductionsfeuer seine Stelle mit einem farbigen Scheine zu verlassen.

Die Antimonkörner sind nach dem Erkalten spröde. Der Beschlag ist weiss, ziemlich weit von der Probe entfernt, lässt sich durch gelindes Erwärmen mit der Oxydationsflamme leicht von einer Stelle zur andern treiben, ohne einen farbigen Schein von sich zu geben; leitet man aber die Reductionsflamme darauf, so verändert er seine Lage mit einem schwach grünlich-blauen Scheine.

p) Die Substanz schmilzt oder schmilzt auch nicht, giebt im Reductionsfeuer Metall, aber keinen Beschlag. — Dahin gehören die Oxyde des Zinns, Kupfers, Silbers, Goldes und Platins.

Die Oxyde des Zinns sind schwarz (Zinnoxydul) oder weiss (Zinnoxyd), das erstere fängt beim ersten Erwärmen Feuer und verglimmt zu weissem Zinnoxyd. Dieses schmilzt nicht, wird aber bei starkem und gut geleitetem Reductionsfeuer, obwohl schwierig, zu Metall reducirt.

Die Oxyde des Kupfers sind roth (Kupferoxydul) oder schwarz (Kupferoxyd), schmelzen im Reductionsfeuer zu einer schwarzen Kugel,

die sich bald auf der Kohle ausbreitet und auf der unteren Seite reducirt wird. Im Reductionsfeuer wird das Oxyd reducirt und leuchtet dann mit dem metallischen Glanze des Kupfers; sobald aber das Blasen aufhört, oxydirt sich die Oberfläche des Metalles wieder augenblicklich und wird schwarz oder braun. Bei starker Hitze schmilzt es zu einem Kupferkorn.

Das Silberoxyd ist braun oder schwarz, wird durch jede Flamme leicht reducirt, das reducirte Metall schmilzt bei verstärktem Feuer zu einem silberglänzenden Korne, ohne weitere Veränderung zu erleiden. Mehr oder weniger ähnlich verhalten sich die meisten Silbersalze, mehrentheils aber nach vorgängigem Schmelzen.

Die Oxyde des Goldes und Platins, und ebenso deren Verbindungen mit Schwefel, Chlor, Iod, Brom und Cyan, werden in der Flamme reducirt; das Gold schmilzt zu einem Korne, das Platin bleibt umgeschmolzen.

(Ueber das Verhalten metallischer Substanzen beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre vgl. § 23. 2.)

Prüfung auf der Kohle mit Soda.

2) Wenn die Erhitzung der fraglichen Substanz auf der Kohle für sich allein kein befriedigendes Resultat ergiebt, so wird etwas davon im gepulverten Zustande mit Soda (verwittertem kohlensauren Natron) gemengt, das Gemenge etwas angefeuchtet auf die Kohle gebracht, darauf zuerst schwach erhitzt, um zunächst die Feuchtigkeit auszutreiben, dann aber die Temperatur zur möglichst grössten Hitze gesteigert, indem man zunächst die Reductionsflamme und dann die Oxydationsflamme wirken lässt. Hat man bei der Prüfung mit Soda auf der Kohle vorzugsweise eine Reduction im Auge, und gehört die Stubstanz, welche man auf diesem Wege erkennen will, zu den schwierig reducirbaren (z. B. Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Zinnoxyd), so ist es sehr vortheilhaft, die Soda im Verein mit etwas Cyankalium anzuwenden. Es wird dadurch die Reduction in hohem Grade erleichtert.

a) Die Substanz wird von der Soda aufgenommen, schmilzt und zieht sich in die Kohle ein. — Die Reaction findet mit den Kali-, Natron-, Baryt- und Strontiansalzen statt. Waren die genannten Basen mit Schwefelsäure verbunden, so entsteht im Reductionsfeuer Schwefelnatrium, welches leicht erkannt wird, wenn man das mit einem Messer ausgeschnittene Stück der Kohle, welches die geschmolzene Probe enthält, auf Silberblech legt und mit etwas Wasser befeuchtet, — bei Gegenwart des Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Flecken auf dem Silber durch Bildung von Schwefelsilber. Dieselbe Reaction auf Silber rufen natürlicherweise auch Schwefelmetalle hervor, wenn sie mit Soda auf der Kohle geschmolzen werden. Auch verhalten sich in gleicher Weise selensaure Salze und Selenmetalle.

b) Die Substanz wird von der Soda nicht aufgenommen, welche für sich allein schmilzt, in die Poren der Kohle eindringt und die fragliche Substanz zurücklässt. So verhalten sich Kalk-, Talk- und Thonerde und deren Salze.

c) Die Substanz wird von der Soda unter starkem Brausen gelöst und bildet ein farbloses klares Glas. Dieses Verhalten zeichnet besonders die Kieselsäure aus, doch darf die Soda nicht in zu grossem Uebermaasse angewandt werden. Wolframsäure und Molybdänsäure werden zwar ebenfalls von der Soda unter Brausen aufgenommen, die entstehenden Salze werden aber von der Kohle eingesogen. Titansäure schmilzt mit Soda ebenfalls zur Perle, diese wird aber beim Erkalten undurchsichtig und krystallinisch.

Prüfung auf der Kohle mit Soda.

d) Die Substanz wird von der Soda zu einer farbigen undurchsichtigen Perle aufgenommen. Dies ist besonders mit Mangan- und Chromverbindungen der Fall und tritt besonders bei der Prüfung auf dem Platindraht sehr charakteristisch hervor, vgl. S. 841 ff.

e) Die Substanz giebt im kräftigen Reductionsfeuer ein nach dem Erkalten hämmerbares Metallkorn, aber keinen Beschlag. Dies ist mit den Zinn-, Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen der Fall. Die weitere Prüfung des Metallkorns unterliegt keiner Schwierigkeit.

f) Die Substanz giebt ein Metallkorn, und gleichzeitig auch einen Beschlag auf der Kohle. Dies ist mit den Blei-, Wismuth- und Antimonverbindungen der Fall (vgl. S. 836).

g) Die Substanz giebt zwar kein Metallkorn, aber einen Beschlag auf der Kohle. Dies weiset auf Arsen, Zink und Cadmium hin (vgl. S. 836).

h) Die Substanz giebt keinen Beschlag, auch kein Metallkorn, aber ein metallisches Pulver, welches vom Magnet angezogen wird. Dies weiset auf Eisen, Nickel oder Kobalt. — Man erkennt das Vorhandensein von reducirtem Metall, gleichviel von diesen oder den *sub e* und *f* erwähnten, überhaupt am deutlichsten, wenn man das ganze mit Soda durchdrungene Kohlenstück losbricht, es in einem Achatmörser zu Pulver zerreibt und das Pulver vorsichtig einer Schlämmung unterwirft. Die ungeschmeidigen Metalle bleiben hierbei als metallisch-glänzendes Pulver, die geschmeidigen als breitgedrückte Stückchen und Flitterchen zurück.

## IV. Prüfung auf Platindraht.

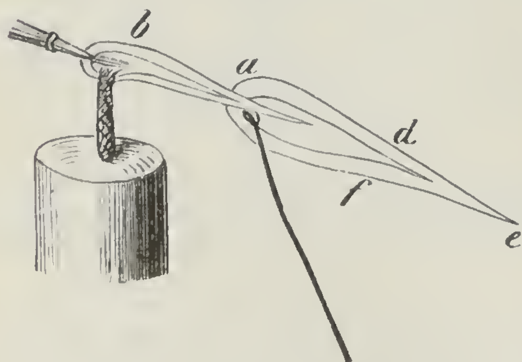
Prüfung auf Platindraht.

§ 7. Die Prüfung auf dem Platindrahte wird, wie schon erwähnt, meistens nur mit Substanzen vorgenommen, von denen durch vorangegangene Versuche bereits ermittelt ist, dass sie keine leicht reducirbaren Metalle enthalten, und zwar:

Prüfung auf Platindraht allein.

1) mit der zu prüfenden Substanz allein, um zunächst Versuche auf etwaige Färbung der nicht leuchtenden äusseren Flamme einer einfachen Weingeistlampe (Fig. 154) anzustellen, zunächst ohne, dann mit Benutzung des Löthrohres (Fig. 147), indem man das Oehr des Platindrahtes durch Eintauchen in destillirtes Wasser befeuchtet, darauf in die fein gepulverte Substanz taucht, so dass etwas davon daran haften bleibt, und dieses dann der Einwirkung der äussersten Spitze der blauen Flamme aussetzt (Fig. 159). Die Flamme verlängert sich hierbei bedeutend, wird breiter und nimmt die Form *a d e f* an. Dieser Theil aber ist es, welcher durch gewisse Substanzen bestimmte Färbungen annimmt, die man am deutlichsten wahrnimmt, wenn man bei Anstellung des Versuches dem einfallenden äusseren Lichte den Rücken zukehrt.

Fig. 159.




Bequemer und mit vollständigerem Erfolge lässt sich, wenn Leuchtgas zu Gebote steht, der Versuch vornehmen bei Benutzung der Bunsen'schen Gaslampe (vgl. S. 551 Fig. 118) und eines Halters für den Platindraht (vgl. a. a. O.). — Diese Färbungen sind:

Gelb. Natron und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, besitzen die Eigenschaft, die äussere Flamme zu vergrössern und dieselbe intensiv röthlichgelb zu färben. — Eine beigemengte Menge anderer Salze, deren Basen die äussere Flamme ebenfalls, jedoch nicht so intensiv, färben wie Natron, hebt diese Eigenschaft nicht auf.

Dabei vorkommende Flammenfärbungen.

Violett. Kali, so wie die meisten seiner Salze (borsaures und phosphorsaures Kali ausgenommen), wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äussere Flamme deutlich violett. Ist jedoch einem solchen Salze nur eine äusserst geringe Menge eines Natronsalzes beigemischt, so wird diese Reaction insoweit verändert, dass man zwar in der Nähe der Probe noch recht deutlich eine schwachviolette Färbung wahrnehmen kann, weiter entfernt sich jedoch eine intensiv röthlichgelbe Färbung von Natron zeigt. Beträgt die Beimischung eines Natronsalzes schon einige Procent, so wird die Reaction auf Kali schon ganz aufgehoben, indem dann nur eine röthlichgelbe Färbung wahrgenommen werden kann. Durch die Gegenwart einer nicht ganz geringen Menge eines Lithionsalzes wird die Reaction auf Kali ebenfalls unterdrückt. Betrachtet man jedoch in solchem Falle die gefärbte Flamme durch ein tiefblau gefärbtes Glas, so wird die Natronfärbung ausgelöscht und die violette Kalifärbung wird wahrgenommen.

Rothe Färbung der Flamme.

Roth. Es giebt drei Körper, welche der äusseren Flamme eine carmoisinrothe Farbe ertheilen, nämlich Lithion, Strontian und Kalk. — Lithion und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äussere Flamme schön und stark carminroth; am stärksten färbt Chlorlithium. Beträchtliche Beimengungen von Kalisalzen verhindern diese Färbung nicht, sie bekommt dadurch höchstens einen Schein ins Violette, dagegen sind schon kleine Mengen von Natronsalzen im Stande, die carminrothe Färbung in eine gelblichrothe umzuändern. — Strontiansalze, besonders Chlorstrontium, auf Platindraht in der blauen Flamme geschmolzen, bringen sogleich eine intensiv rothe Färbung in der äusseren Flamme hervor. Manche Strontiansalze (z. B. kohlensaures und schwefelsaures Strontian) färben, wenn sie in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt werden, die äussere Flamme Anfangs schwach gelblich, später aber carminroth. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction des Strontians auf. — Kalksalze, namentlich Chlorcalcium, färben die äussere Flamme roth, jedoch nicht so intensiv wie Chlorstrontium. Die meisten reinen Kalkspathe und dichten Kalksteine bringen Anfangs eine schwache gelbliche Färbung in der äusseren Flamme hervor, später aber, wenn die Kohlensäure entfernt ist, tritt eine rothe Färbung ein, aber weniger intensiv als beim kohlensauren Strontian. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction auf Kalk auf. Flussspath färbt, während er schmilzt, die äussere Flamme eben so roth wie reiner Kalkspath. Gyps bewirkt Anfangs nur eine schwache gelbliche Färbung, später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaurer und borsaurer Kalk bringen keine rothe, sondern eine grüne Färbung hervor.

Grüne Färbung der Flamme.

Grün. Es giebt 6 Körper, welche in der äusseren Löthrohrflamme eine grüne Färbung verursachen, nämlich Baryt, Molybdänsäure, Kupferoxyd, tellurige Säure, Phosphorsäure und Borsäure. Baryt: Chlorbaryum auf Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme flüssig erhalten, bewirkt in der äusseren Flamme eine grüne Färbung, die Anfangs nur blassgrün erscheint, später aber intensiv gelblichgrün wird. Die Färbung findet am schönsten statt, wenn man nur sehr wenig von dem Salze, wodurch eine intensive Erhitzung möglich wird, zur Probe verwendet. Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme stark erhitzt werden, die äussere Flamme ebenfalls gelblichgrün, jedoch nicht ganz so intensiv wie Chlorbaryum. Durch die Gegenwart von Kalk wird die Reaction nicht aufgehoben. — Molybdänsäure oder auch Molybdänoxyd, auf dem Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, färben die äussere Flamme gelblichgrün, ganz ähnlich wie Baryt. Erhitzt man von einem dünnen Blättchen des natürlichen Schwefelmolybdäns, welches man mit der Pincette festhält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dass eine Schmelzung erfolgt, die äussere von sich bildender Molybdänsäure sogleich gelblichgrün gefärbt. — Kupferoxyd, sowohl

Grüne Färbung der Flamme.

für sich, als auch in Verbindung mit einigen Säuren, die selbst keine Färbung verursachen, bringt in der äusseren Flamme eine smaragdgrüne Färbung hervor, z. B. kohlensaures, essigsaures, salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd, ebenso das Kupferiodür. Bromkupfer dagegen färbt grünlichblau und Chlorkupfer intensiv azurblau. Phosphorsaures Kupferoxyd färbt nicht, wohl aber das arsensaure und kieselsaure Kupferoxyd in den natürlich vorkommenden Verbindungen. — Phosphorsäure und phosphorsaure Salze bringen theils für sich, theils mit Schwefelsäure befeuchtet, eine blaugrüne Färbung in der äusseren Löthrohrflamme hervor. Diese von Fuchs angegebene Reaction ist so sicher, dass man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen von Phosphorsäure in Mineralkörpern entdecken kann, wenn man solche im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr des Platindrahtes streicht und mit der Spitze der blauen Löthrohrflamme erhitzt. Enthalten die Salze Wasser, so muss man dasselbe erst auf der Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hilfe der Löthrohrflamme entfernen, hierauf diese entwässerte Probe pulvern, mit Schwefelsäure befeuchten und auf Platindraht der blauen Löthrohrflamme aussetzen. Enthält die Verbindung Natron, so wird während der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äussere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später aber erfolgt eine röthlichgelbe Farbe vom Natron. Da die bläulichgrüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so muss man, sowie man die Probe der Spitze der blauen Flamme nähert, sogleich beobachten, ob die äussere Flamme bläulichgrün gefärbt wird oder nicht. Phosphorsaures Bleioxyd, auch das im Mineralreiche vorkommende, färbt für sich den äusseren Saum der von Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün. Borsäure färbt, wenn sie in dem Oehr des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen wird, die äussere Flamme hoch gelblichgrün. Ist jedoch die Säure nicht frei von Natron, so entsteht in der äusseren Flamme eine grüne Farbe, die mit mehr oder weniger Gelb gemischt ist. Borax bringt für sich allein keine grüne, sondern eine gelbe Färbung hervor. Wird dieses Salz aber nach dem Schmelzen, um das Wasser zu entfernen, pulverisirt, mit Schwefelsäure befeuchtet und dann der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so erfolgt auf kurze Zeit eine intensiv grüne Färbung, welche aber bald in Gelb sich umändert, sobald keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden. Die Borsäure enthaltenden Mineralien, wenn sie im feingepulverten Zustande, mit Schwefelsäure befeuchtet, in dem Oehre des Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt werden, verursachen fast alle eine grüne Färbung der äusseren Flamme; natürlich muss man, bevor man auf Borsäure schliesst, von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein und umgekehrt. Eine andere, von Turner angegebene Methode, vor dem Löthrohre die Borsäure in den borsauren Salzen zu entdecken, besteht in Folgendem: Die Probe wird im gepulverten Zustande mit 3—4 Th. von einem aus 1 Th. Flussspath und $4^1/_2$ Th. zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengesetzten Flusse gemengt, die Mischung mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und dieser in das Oehr eines Platindrahtes gestrichen und dann innerhalb der blauen Flamme zusammengeschmolzen. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äussere Flamme rund herum durch sich verflüchtigendes Fluorbor blass gelblichgrün.

Blaue Färbung der Flamme.

Blau. Es giebt mehrere Körper, welche, wenn sie mit der blauen Flamme erhitzt oder geschmolzen werden, die äussere Flamme blau färben. Einige Arsenverbindungen, namentlich Arsenmetall, arsenige Säure, Arsensäuresalze, wenn ihre Basen keine Färbung der Flamme hervorbringen, und Arsenmetalle färben die äussere Flamme blau, wenn sie mit der Spitze der inneren berührt werden. Antimonverbindungen färben auf gleiche Weise die Löthrohrflamme grünlichblau, aber minder intensiv, als die Arsenverbindungen. Bleiverbindungen, namentlich der Bleibeschlag auf Kohle, ertheilen der äusseren Flamme eine azurblaue Färbung, ebenso Selen und Selenverbindungen und Chlorkupfer (vgl. S. 830); Tellurverbindungen geben eine blaugrüne, Bromkupfer eine grünlichblaue.

2) Unter Zuziehung von Soda (wasserleerem kohlensauren Natron). Man schmilzt zunächst eine Perle von Soda auf dem Oehre des

Platindrahtes, fügt dann dazu eine geringe Menge von dem zu prüfenden Körper, indem man die Sodaperle etwas benetzt und dann damit die gepulverte Substanz berührt, und schmilzt hierauf von Neuem um, indem man zunächst die äussere und darauf die innere Flamme auf die Probe richtet und beobachtet, welche Färbungen der Perle hierbei abwechselnd zum Vorschein kommen. — Besonders sind es aber Mangan und Chrom und auch wohl schwefelsaure Salze, welche man auf diesem Wege zu erkennen sucht. Prüfung auf Platindraht mit Soda,

Mangan. Wird von irgend einer Manganverbindung eine kleine Probe zu einer auf dem Oehre des Platindrahtes geschmolzenen Sodaperle zugefügt, die Perle darauf im Oxydationsfeuer umgeschmolzen, so erscheint dieselbe nach dem Erkalten durch Bildung von mangansaurem Natron blaugrün gefärbt. Im Reductionsfeuer verschwindet die Reaction.

Chrom. Chromverbindungen färben in der äusseren Flamme die Sodaperle durch Bildung von chromsaurem Natron gelb; wird die gelbe Perle dann im Reductionsfeuer behandelt, so erscheint sie nach dem Erkalten grün.

Schwefelsaure Salze. In Salzen, deren Basen keine Färbung in Glasflüssen hervorbringen, lässt sich bei Anwendung von Soda und des Platindrahtes die Schwefelsäure auch auf die Weise auffinden, dass man sich zunächst mittelst Soda und Kieselsäure (feingepulvertem Bergkrystall) eine Glasperle bildet, die nach der Behandlung im Reductionsfeuer, zum Beweise der Reinheit der Materialien, farblos erscheinen muss, hierauf diese Glasperle mit einer geringen Menge des zu prüfenden Salzes im Reductionsfeuer zusammenschmilzt und Acht giebt, mit welcher Farbe das Glas erkaltet. Die Schwefelsäure wird nämlich hierbei reducirt, es bildet sich Schwefelnatrium und dieses verursacht in dem Glas eine gelbe bis dunkelrothe Farbe, je nachdem der Gehalt an Schwefelsäure gering oder bedeutend ist.

3) Mit Zuziehung von Borax. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von Borax, welche nach der Abkühlung vollkommen durchsichtig und farblos erscheinen muss, fügt dann in derselben Weise, wie im Vorhergehenden unter 2) angegeben, zunächst eine sehr geringe Menge von der zu prüfenden Substanz hinzu, schmilzt von Neuem um, indem man successiv die äussere und die innere Flamme auf die Perle einwirken lässt, und beobachtet die hierbei zum Vorschein kommenden Färbungen der Perle. Besonders sind es Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran, Kupfer, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, welche hierbei derartige charakteristische Reactionen zeigen. mit Borax.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer von einem geringen Zusatze warm gelb, kalt farblos; von einem grösseren Zusatz warm roth und unter der Abkühlung gelb, und von einem noch grösseren Zusatze warm dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb. Im Reductionsfeuer wird das Glas bouteillengrün, bei Zusatz von etwas Zinn vitriolgrün.

Manganverbindungen. Im Oxydationsfeuer erscheint das Glas warm violett, kalt roth mit einem Stich ins Violette. Ein starker Zusatz bringt ein Glas hervor, welches ganz schwarz aussieht, platt gedrückt aber durchsichtig ist. Im Reductionsfeuer wird gefärbtes Glas ganz farblos; ist es sehr dunkel, so geschieht die Reduction am leichtesten durch Zusatz von etwas Zinn.

Kobaltverbindungen färben im Oxydations- und Reductionsfeuer sehr intensiv blau.

Nickelverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt in der äusseren Flamme ein Glas, das in der Wärme violett und nach der Abkühlung blassrothbraun, von einem grösseren Zusatze in der Wärme dunkelviolett und nach der Abkühlung rothbraun erscheint. Ein Zusatz von salpetersaurem Kali verändert die Farbe ins

Blaue oder Purpurfarbene (Unterschied von Eisen). In der inneren Flamme wird das Glas grau und trübe oder ganz undurchsichtig von fein zertheiltem metallischen Nickel. War die Nickelverbindung kobalthaltig, so kommt nur die blaue Farbe des Kobaltglases zum Vorschein, da Kobaltoxyd weder durch die Reductionsflamme allein, noch auch durch einen Zusatz von Zinn reducirt wird.

Prüfung auf Platindraht mit Borax,

Uranverbindungen verhalten sich im Oxydations- und Reductionsfeuer dem Eisen ähnlich, doch sind die Farben etwas heller.

Kupferverbindungen. Ein geringer Zusatz giebt im Oxydationsfeuer ein Glas, das in der Wärme grün ist und unter der Abkühlung blau wird. Von einem grossen Zusatz ist das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dass es undurchsichtig erscheint, unter der Abkühlung aber wird es durchsichtig und grünlichblau. Im Reductionsfeuer wird das Glas bei einer gewissen Sättigung bald farblos, aber im Augenblicke des Gestehens nimmt es eine rothe Farbe an und wird undurchsichtig. Diese Reaction geht besonders bei einem Zusatze von Zinn leicht vor sich (vgl. S. 830).

Wolframsäure wird vom Boraxglase im Oxydationsfeuer leicht zur farblosen Perle gelöst. Bei einem grossen Zusatze ist das Glas warm gelb, bei noch grösserem Zusatze wird es unter der Abkühlung emailartig. Im Reductionsfeuer wird bei einem geringen Zusatze das Glas nicht verändert, bei einem grösseren wird es gelb, bei einem noch grösseren in der Wärme dunkelgelb und unter der Abkühlung gelblichbraun.

Molybdänsäure wird zum klaren Glase gelöst, das von einem grossen Zusatze in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos, von einem noch grösseren Zusatze in der Wärme dunkelgelb und beim Erkalten opalartig wird. Ein noch grösserer Zusatz giebt in der Wärme dunkelrothes und nach dem Erkalten emailbläulichgrünes Glas. Im Reductionsfeuer wird das in der äusseren Flamme behandelte Glas bei nicht zu grossem Zusatze braun und bei einem grösseren ganz undurchsichtig.

Vanadinsäure wird zu klarem Glase gelöst, das von einem geringen Zusatze farblos und von einem grösseren gelb ist. Im Reductionsfeuer verändert sich das gelbe Glas so, dass es noch heiss bräunlich erscheint und unter Abkühlung schön grasgrün wird.

Chromoxyd. Von einem geringen Zusatze erscheint das Glas im Oxydationsfeuer warm gelb, kalt gelbgrün; von einem grösseren Zusatze warm dunkelroth, unter der Abkühlung gelb, und wenn es kalt ist, schön grün. Im Reductionsfeuer erscheint das wenig gesättigte Glas warm und kalt schön grün. Von einem grösseren Zusatze ist es rein smaragdgrün. Ein Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor.

mit Phosphorsalz.

4) Mit Zuziehung von Phosphorsalz. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Probe von Phosphorsalz, was wegen der Leichtflüssigkeit des Phosphorsalzes weniger leicht ist, als bei Anwendung von Borax. Man erhitzt zunächst das Oehr des Drahtes bis zum Glühen, bringt dasselbe zuerst mit einem kleinen Korne von dem Salze in Berührung, welches sogleich hängen bleibt, und schmilzt dieses an; darauf berührt man ein grösseres Korn und schmilzt auch dieses zu Glas und fährt in der Weise noch einige Male fort, bis man eine Perle von hinreichendem Umfange erhalten hat, oder man verfährt, wie S. 829 angegeben. Auf die Phosphorsalzperle bringt man nun eine kleine Probe von der zu prüfenden Substanz und verfährt damit, wie bei Anwendung des Boraxes. Es sind auch hier die obengenannten Metalloxyde, um deren Erkennung durch die verschiedenen Färbungen, die sie der Phosphorsalzperle in der äusseren und inneren Flamme ertheilen, es sich handelt. Doch wird das Phosphorsalz auch zur Erkennung der Kieselsäure, und in Verbindung mit Kupferoxyd zur Erkennung der Chlorverbindungen benutzt.

Prüfung auf Platindraht mit Phosphorsalz.

Eisenverbindungen. Das Glas wird im Oxydationsfeuer von einem gewissen Zusatze gelblichroth, unter der Abkühlung aber zuerst gelb, dann grünlich und endlich farblos; von einem grösseren Zusatze warm dunkelroth, unter Abkühlung braunroth, dann schmutzig-grün und, wenn es ganz kalt ist, bräunlichroth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung weit eher als im Boraxglase. Im Reductionsfeuer scheint bei einem geringen Zusatze das Glas nicht verändert zu werden, bei einem grösseren erscheint es in der Wärme roth und wird unter der Abkühlung gelb, dann grünlich und nach völligem Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün und zuletzt farblos.

Manganverbindungen geben im Oxydationsfeuer bei kleinem Zusatze ein violettes, bei grossem Zusatze ein so dunkles Glas, dass es undurchsichtig erscheint. Hält das Glas sehr wenig Mangan aufgelöst, so dass es farblos erscheint, so wird durch Zusatz von etwas Salpeter die Farbe hervorgebracht. Im Reductionsfeuer wird das gefärbte Glas sogleich farblos.

Kobaltverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz ähnlich wie mit Borax, nur ist die Färbung weniger intensiv.

Nickelverbindungen werden im Oxydationsfeuer zu einem röthlichen Glase aufgelöst, das unter der Abkühlung gelb wird. Von einem grösseren Zusatz erscheint das Glas in der Wärme braunroth und nach dem Erkalten röthlichgelb. Im Reductionsfeuer tritt keine Veränderung ein, durch einen Zusatz von Zinn wird aber das Nickel nach einer Weile reducirt und die Farbe verschwindet.

Uranverbindungen werden im Oxydationsfeuer zum klaren, gelben Glase gelöst, dessen Farbe unter der Abkühlung gelbgrün wird. In der inneren Flamme wird das Glas schön grün und unter der Abkühlung noch schöner und reiner grün.

Kupferverbindungen verhalten sich mit Phosphorsalz wie mit Borax.

Wolframsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase löslich, das erst bei starker Sättigung in der Wärme gelb erscheint. Im Reductionsfeuer wird das Glas rein blau. Enthält die Wolframsäure Eisen, so wird das Glas unter der Abkühlung braunroth, durch Zinn aber blau oder grün, wenn der Eisengehalt sehr bedeutend ist.

Molybdänsäure ist im Oxydationsfeuer zum klaren Glase löslich, das von einem mässigen Zusatze in der Wärme gelbgrün ist und unter der Abkühlung beinahe farblos wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas ganz dunkel schmutziggrün gefärbt, bekommt aber nach der Abkühlung eine schöne grüne Farbe.

Vanadinsäure und Chromoxyd verhalten sich mit Phosphorsalz fast ganz so wie mit Borax.

Kieselsäure. Die Kieselsäure wird durch Phosphorsalz nicht gelöst, deren Verbindungen mit Basen werden aber beim Schmelzen mit Phosphorsalz zerlegt; die Basen werden aufgelöst, während die abgeschiedene Kieselsäure als eine halbdurchsichtige Masse in der Perle schwimmt. Man kann sie besser bemerken, so lange das Glas noch heiss ist, als nach dem Erkalten, besonders wenn die Basen von der Art sind, dass sie nach ihrer Auflösung in Phosphorsalz ein nach dem Erkalten opalisirendes Glas geben, wie z. B. Blei-, Zink- und Cadmiumoxyd.

Chlormetalle. Ueber die Anwendung einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle zur Erkennung von Chlormetallen ist bereits S. 830 das Erforderliche angeführt.

Prüfungen auf Platindraht mit Kobaltsolution.

5) Mit Zuziehung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Die Anwendung dieses Reagans ist auf weisse Substanzen beschränkt, von denen man durch vorgängige Versuche auf der Kohle erkannt hat, dass sie keine leicht reducirbaren Metalle enthalten. Um den Versuch anzustellen, bringt man einen Tropfen von dem verdünnten Reagens auf eine Glasplatte, fügt etwas von der fraglichen Substanz zu, so dass eine breiige Mischung entsteht, welche man mit dem Oehre des Platindrahtes aufnimmt und nun der äusseren Flamme aussetzt. Die Probe giebt:

Prüfungen auf Platindraht mit Kobaltsolution.

ein blaues Glas mit den alkalischen Phosphorsäure-, Borsäure- und Kieselsäure-Salzen;

eine nicht geschmolzene blaue Masse mit der Thonerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine schön grün gefärbte Masse mit Zinkoxyd und mehreren seiner Verbindungen (der grüne Körper ist sogenanntes Zink- oder Rinmann's Grün);

eine grünlichblaue Masse mit Zinnoxyd;

eine hellfleischrothe Masse mit Talkerde und mehreren ihrer Verbindungen;

eine grauschwarze Masse mit der Strontian- und Kalkerde.

## C. Chemische qualitative Analyse auf nassem Wege.

Prüfung auf nassem Wege.

§ 8. Die hydrochemische Prüfung beginnt zunächst damit, dass man die fragliche Substanz, falls dieselbe fest ist, in den flüssigen Zustand überzuführen sucht, indem man sie der successiven Einwirkung bsstimmter flüssiger Auflösungsmittel (Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Königswasser) aussetzt, die Erscheinungen, welche sich hierbei kundgeben, genau beobachtet und berücksichtigt, und die gewonnene Lösung nun successiv oder portionenweise mit bestimmten, zunächst allgemeinen und dann speciellen Reagentien prüft. Man bezeichnet nämlich ein Reagens als ein allgemeines, wenn es auf eine ganze Gruppe von Stoffen hinweist (z. B. Chlor- und Schwefelwasserstoff), als ein specielles, wenn es zur Erkennung bestimmter einzelner Körper, deren mögliches Vorhandensein durch das erstere nachgewiesen, dient (z. B. Blutlaugensalz). Bei der Untersuchung von möglicherweise aus mehreren Bestand- oder Gemengtheilen bestehenden Substanzen darf jedoch die Anwendung der Reagentien, besonders der allgemeinen, keine willkürliche oder ordnungslose sein. Sie muss vielmehr, um sicher und schnell nicht nur über die Anwesenheit, sondern auch über die Abwesenheit bestimmter Stoffe und Verbindungen entscheiden zu können, in einer bestimmten Reihefolge, welcher das Verhalten der Körper gegen gewisse allgemeine Reagentien zu Grunde liegt, geschehen. Eine solche wissenschaftlich berechnete Nacheinanderfolge allgemeiner und besonderer Reagentien behufs der Ermittelung der häufiger vorkommender Bestandtheile unbekannter Zusammensetzungen oder Mischungen ist folgende:

### I. Prüfung mit Wasser.

Das Wasser muss destillirtes Wasser, folglich neutral, geruch-, geschmack- und farblos sein, beim Erhitzen auf Platinblech ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen verdunsten und eine verdünnte alkalische Lösung von Quecksilberchlorid (vgl. S. 801) ungetrübt lassen (vgl. ferner S. 68).

Behandlung mit Wasser.

§ 9. 1) Der Körper ist fest. Wenn aus dem äusseren Ansehen des festen Körper nicht unmittelbar dessen Unlöslichkeit im Wasser hervorgeht (wie z. B. bei metallischen Substanzen), so muss, um ihn behufs der hydrochemischen Prüfung in den flüssigen Zustand überzuführen, zunächst sein Verhalten zum Wasser geprüft werden, und zwar in folgender Weise:

Behandlung mit Wasser

Man erwärmt in einem kleinen Kolben (Fig. 161) oder etwas weiten Reagircylinder (Fig. 160) 10—20 K.-C. Wasser bis zum Sieden, wobei man mittelst eines mehrfach zusammengelegten Papierstreifens das Kölbchen senkrecht, den Cylinder aber schräg und unter zuweiliger Bewegung

Fig. 160.

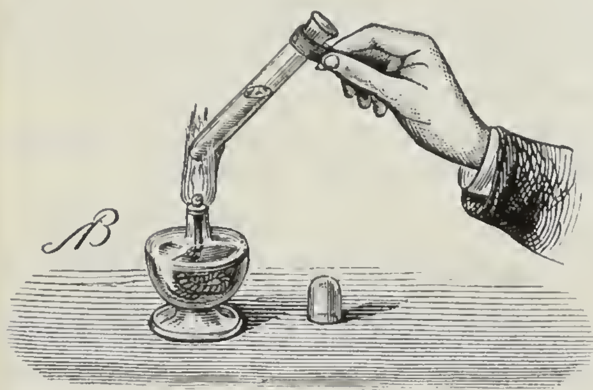


Fig. 161.



über die Weingeistflamme hält, mit der Vorsicht, den Docht der Lampe nicht zu berühren, fügt dann von der fein zerriebenen Substanz allmälig messerspitzeweise hinzu bis zu etwa dem Betrage von 0,5—1 Grmm. und unterhält das Sieden einige Minuten hindurch, falls nicht etwa die Auflösung schnell vor sich geht.

a) Der Körper hat sich nicht gelöst, wenigstens nicht vollständig. — Man filtrirt die Abkochung und lässt etwas davon auf dem Platinbleche verdunsten.

*α*) Es bleibt nichts oder doch nur ein höchst unbedeutender Anflug zurück. Der Körper gehört zu den in Wasser unlöslichen und muss in anderer Weise, wie weiter unten angegeben, behandelt werden.

*β*) Es bleibt etwas zurück. Man wiederholt den Versuch folgendermaassen: Man erwärmt in gleicher Weise 20—25 K.-C. Wasser bis zum Sieden, fügt dann dazu eine Messerspitze voll (höchstens 0,1 Gramm) von dem fein zerriebenen Körper und unterhält das Sieden eine kurze Weile.

*αα*) Die Lösung ist nicht vollständig geschehen. Der fragliche Körper ist in solchem Falle sehr wahrscheinlich gemengt aus einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen, oder er gehört zu denen, welche durch Wasser in einen aufgelöst werdenden und einen ungelöst bleibenden Theil zerlegt werden (z. B. gewisse Quecksilber-, Wismuth- und Antimonverbindungen, worüber zunächst das Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle schnell Auskunft giebt). Man muss im ersten Falle den Körper wiederholt mit Wasser auskochen, so lange als dieses noch etwas Merkliches aufnimmt, und mit dieser wässerigen Lösung weiter verfahren, wie unter II. angegeben, den ungelösten Antheil aber wie einen in Wasser unlöslichen Körper behandeln.

*ββ*) Die Lösung hat ohne erheblichen Rückstand stattgefunden. Der fragliche Körper gehört somit zu den in kaltem und heissem Wasser zwar wenig, aber doch vollständig löslichen Substanzen (z. B. Gyps). Man bereitet sich eine möglichst concentrirte Auflösung davon, indem man in die siedende Flüssigkeit so lange von der zu prüfenden Substanz in kleinen Portionen einträgt, als solche noch aufgelöst zu werden scheinen. Ist dieses nicht mehr der Fall, so wird die Flüssigkeit klar filtrirt und mit dem Filtrate weiter, wie unter II.

Behandlung mit Wasser.

angegeben, verfahren, wobei man bei Beurtheilung der Reactionen den geringen Gehalt der Flüssigkeit an aufgelöster Substanz nicht ausser Acht lässt.

b) Der Körper löst sich vollständig oder doch ohne erheblichen Rückstand. Man filtrirt noch siedend heiss und beobachtet dabei:

*α*) ob aus der Auflösung beim Erkalten ein Theil des Aufgelösten krystallinisch sich abscheidet. In solchem Falle gehört der fragliche Körper zu den in heissem Wasser verhältnissmässig reichlich, in kaltem Wasser weniger reichlich löslichen Substanzen (z. B. Chlorblei, saures weinsaures Kali, Sauerkleesalz, Benzoësäure);

*β*) ob sich beim Erkalten nichts abscheidet, was auf einen in kaltem Wasser verhältnissmässig reichlich löslichen Körpers hinweist.

2) Der Körper ist eine Flüssigkeit. Man giesst etwas davon in einen Probirkelch und fügt allmälig die 10—20fache Menge Wasser zu.

a) Es findet eine reichliche weisse Trübung statt. Man hat eine von den Metalllösungen vor sich, welche beim Verdünnen mit Wasser sich trüben, in Folge stattfindender Zersetzung (z. B. Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure, Wismuthoxyd in Salpetersäure), oder weil die betreffende Verbindung in concentrirter Säure reichlich, in verdünnter wenig löslich ist (z. B. Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure). Eine solche Flüssigkeit wird entweder unmittelbar speciell (a) auf die genannten Substanzen geprüft, oder behufs weiterer Untersuchung mit Wasser verdünnt, bis keine weitere Trübung stattfindet, darauf filtrirt, der Inhalt des Filters und das Filtrat selbst einzeln untersucht.

(a) Der Antimonniederschlag verschwindet beim Zusatze von Weinsäurelösung, die weinsaure Mischung wird nun durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefällt.

Der Wismuthniederschlag verschwindet nicht durch Weinsäure, wohl aber bei allmäligem Zusatze von Salzsäure; die salzsaure Mischung wird beim Verdünnen mit vielem Wasser abermals weiss getrübt, bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser aber schwarz.

Der Kupferniederschlag ist in Salmiakgeist mit blauer Farbe, deren Tiefe allmälig zunimmt, löslich.

b) Es findet keine Trübung statt. Man fährt in der Untersuchung fort, wie unter II. angegeben, wobei zu bemerken, dass durch das Nichtgetrübtwerden die Anwesenheit der vorgenannten Metalle keinesweges ausgeschlossen ist.

## A. Der Körper ist in Wasser löslich.

### Aufsuchung der basischen Bestandtheile.

### II. Prüfung mit Reagenspapieren.

Prüfung mit Reagenspapieren.

§ 10. Man prüft das Verhalten der unter I. gewonnenen oder ursprünglich vorhandenen Lösung oder Flüssigkeit gegen blaues oder rothes Lackmuspapier.

a) Die Lösung ist neutral, d. h. sie lässt sowohl blaues, als auch rothes Lackmuspapier unverändert. Dies ist mit den normalen Verbindungen der alkalischen Basen mit den meisten Säuren (ausgenommen Phosphor-, Bor- und Kohlensäure und die Metallsäuren) der Fall und schliesst natürlicherweise Alles aus, was nur mit einer sauren (z. B. freie Säuren, die Mehrzahl der sauren Salze, Wismuthlösung), oder mit einer alkalischen Flüssigkeit (z. B. freie und kohlensaure Alkalien, Sulfosalze mit alkalischer Basis) verträglich ist.

b) Die Lösung reagirt alkalisch, d. h. sie verändert das rothe Papier in blau. — Dies ist mit den säurefreien Alkalien und alkalischen Erden und den Verbindungen der ersteren mit gewissen Säuren (Phosphor- und Kohlensäure, den Metallsäuren und Sulfosäuren) der Fall. Ausschliesslich ist aber die Reaction nur charakteristisch für die freien, geschwefelten und kohlensauren Alkalien und für die Sulfosalze.

Prüfung mit Reagenspapieren.

c) Die Lösung reagirt sauer, d. h. sie verändert das blaue Papier in roth — dies geschieht mit den in Wasser löslichen Säuren, den meisten sauren und gewissen anderen Salzen, welche Ammonium (z. B. Salmiak), Erdmetalle (z. B. Alaun) und Schwermetalle als Base radical enthalten. Ausschliesslich ist aber die Reaction nur charakteristisch für freie Säuren und Wismuthsalze, welche letztere, mit höchst seltenen Ausnahmen (vgl. S. 694), nur in sauer reagirenden Flüssigkeiten vorhanden sein können.

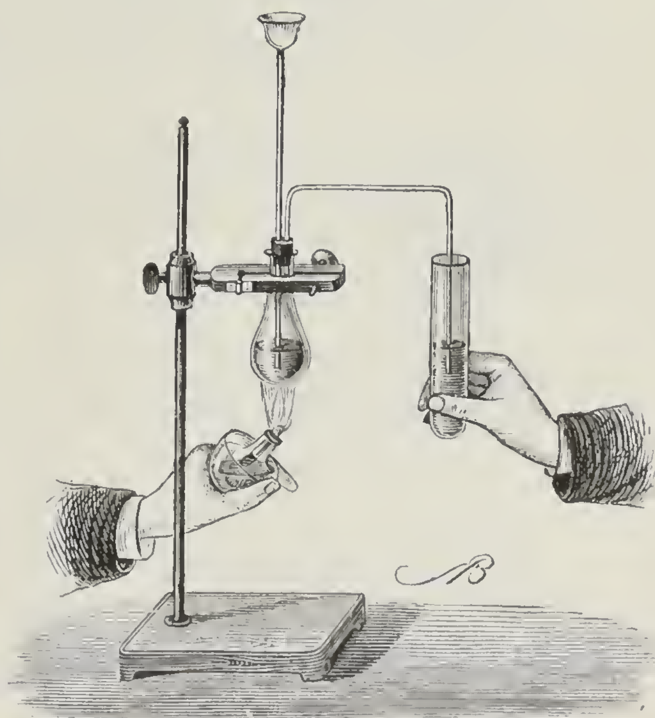
d) Die Lösung bleicht allmälig das blaue Lackmuspapier, und zwar nach vorgängiger starker Röthung (Chlorwasser, Zinnchlorür), oder nach vorgängiger stärkerer Bläuung (Bleichsalze).

## III. Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.

§ 11. Man wendet zu analytischen Zwecken die officinelle Salzsäure an, welche bei einem spec. Gewicht. = 1,124 25 % reine Säure enthält (vgl. S. 142). Um die Prüfung auszuführen, giesst man etwa 20 Tropfen von der Säure in einen nicht allzu weiten kurzen Probircylinder und fügt allmälig ebensoviel von der fraglichen Lösung hinzu und erwärmt, wenn sich in der Kälte nichts zeigt, das Gemisch.

Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.

Fig. 162.



In Fällen, wo bei solcher Prüfung Gasentwickelung eintritt und eine nähere Prüfung des Gases wünschenswerth, kann man zur Ausführung des Versuches die anbei dargestellte kleine Vorrichtung (Fig. 162) benutzen. Man giebt zunächst etwas reine Salzsäure in das Kölbchen, setzt sodann den mit Trichterröhre und Gasausführungsrohre versehenen Kautschuckstöpsel auf und trägt endlich allmälig die zu prüfende Flüssigkeit durch die Trichterröhre ein und erwärmt.

a) Es findet schon in der Kälte unter starkem Aufbrausen die Entwickelung eines Gases statt, welches jedoch keinen besonders auffallenden Geruch besitzt, und ein nahe bei der Mündung des Gefässes gehaltenes brennendes Spähnchen zum Verlöschen bringt, in Kalkwasser geleitet dieses trübt — man hat es mit einem kohlensauren Alkali zu thun, und zwar:

Ammon: erkennbar durch den Geruch, besonders beim Erwärmen, und wenn allein vorhanden, durch die vollständige Verflüchtigbarkeit beim Erhitzen auf Platinblech.

Erkennung kohlensaurer Alkalien.

Kali: erkennbar durch Weinsäurelösung und, wenn allein, durch die violette Färbung der Löthrohrflamme.

Natron: erkennbar durch die gelbe Farbe der Löthrohrflamme.

Eine Flüssigkeit, worin ein kohlensaures fixes Alkali enthalten, reagirt ursprünglich alkalisch, und es kann darin, wofern sie beim Erwärmen ungetrübt bleibt, einige seltene Fälle*) ausgenommen, gleichzeitig kein anderes basisches Oxyd enthalten sein, welches durch kohlensaures Alkali fällbar ist. Ob das vorhandene kohlensaure Kali oder Natron gleichzeitig säurefreies Alkali enthält, kann mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, ob es zweifach-kohlensaures Alkali ist, durch Bittersalzlösung und verdünnte Quecksilberchloridlösung erforscht werden.

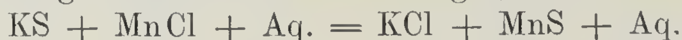
Silberlösung wird durch einfach-kohlensaures Alkali rein weiss gefällt; ist aber auch säurefreies Alkali vorhanden, so erscheint der Niederschlag mehr oder weniger schwärzlichgrau. Bittersalzlösung wird durch einfach-kohlensaures Alkali weiss gefällt; zweifach-kohlensaures Alkali fällt nicht. Vgl. ferner S. 529.

Die Entwickelung von Kohlensäure kann übrigens ausnahmsweise auch von einem cyansauren Salze herrühren, dessen Säure im Momente des Freiwerden in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt (vgl. § 198). — Die Cyansäuresalze sind mehrentheils in Wasser löslich (ausgenommen das Quecksilberoxydul-, Blei-, Kupfer- und Silberoxydsalz); mit verkohltem Weinstein in einem kleinen Porcellantiegel geglüht, liefern sie im Rückstande Cyankalium, welches mit Wasser ausgezogen und durch Berlinerblaubildung erkannt werden kann.

Erkennung der Schwefelalkalimetalle.

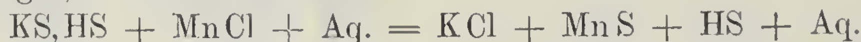
b) Es findet schon in der Kälte die Entwickelung von durch den Geruch leicht erkenntlichem Schwefelwasserstoffgas statt — man hat es mit irgend einem alkalischen Schwefelmetalle, oder irgend einem Schwefelsalze mit alkalischer Basis zu thun, und zwar einem

einfach geschwefelten Alkalimetalle: Die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas, ohne gleichzeitigen Niederschlag, und veranlasst in der Auflösung von Manganchlorür einen blassröthlichen Niederschlag ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, z. B.



$$KS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + Aq.$$

alkalischen Sulfhydrate: die Auflösung ist farblos, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoff ohne gleichzeitigen Niederschlag, bringt in Manganchlorürlösung einen blassröthlichen Niederschlag hervor und gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoffgas, z. B.



$$KS,HS + MnCl + Aq. = KCl + MnS + HS + Aq.$$

Erkennung der alkalischen Schwefelsalze.

höher geschwefelten Alkalimetalle: die Auflösung ist gelb, entwickelt beim Zusammenbringen mit der Säure Schwefelwasserstoffgas unter gleichzeitiger Fällung von milchweissem Schwefel;

alkalischen Schwefelantimonsalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und wird durch die Säure orangegelb gefällt;

alkalischen Schwefelarsensalz: die Auflösung ist farblos oder gelb und giebt gleichzeitig mit der Schwefelwasserstoffgasentwickelung einen gelben Niederschlag, welcher in erwärmter Salzsäure unlöslich ist;

alkalischen Schwefelzinnsalz: das Verhalten ist wie bei den vorhergehenden, nur dass der Niederschlag schmutziggelb, auch durch erwärmte Salzsäure zersetzt wird;

alkalischen Schwefelmolybdänsalz: die Flüssigkeit ist roth, und der Niederschlag schwarzbraun oder dunkelroth.

*) So können z. B. Eisen-, Chrom- und Kupferoxyd, ebenso auch Thonerde bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, ebenso Nickel, Kobalt, Zink und manche andere basische Metalle bei Gegenwart eines Cyanalkalimetalles wohl in einer kohlensaures fixes Alkali enthaltenden Flüssigkeit enthalten sein.

Eine Flüssigkeit, welche ein alkalisches Schwefelmetall oder alkalisches Schwefelsalz enthält, reagirt alkalisch und kann nicht wohl ein Metall enthalten, welches aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar ist (Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Uran), es sei denn, dass gleichzeitig ein Cyanalkalimetall vorhanden wäre, durch dessen Vermittelung gewisse Cyanmetalle gleichzeitig mit Schwefelalkalimetallen in einer und derselben Flüssigkeit sich vorfinden können, ohne dadurch als Schwefelmetalle gefällt zu werden, so die Cyanverbindungen des Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Kupfers (vgl. unten). Gleichzeitig mit Schwefelwasserstoffgas könnte auch Kohlensäuregas auftreten — und dies zu ermitteln, lässt man das Gas in Kalkwasser einströmen (Fig. 162), welches durch Schwefelwasserstoffgas allein nicht getrübt wird, wohl aber, wenn demselben Kohlensäuregas beigemengt ist.

c) Es findet gar kein Aufbrausen statt, aber doch bald oder nach kurzer Weile oder erst beim Aufkochen die Entwickelung von durch den Geruch nach brennendem Schwefel erkenntlicher schwefeliger Säure. Dieses deutet auf die Anwesenheit eines schwefeligsauren oder unterschwefeligsauren oder endlich eines Unterschwefelsäuresalzes.

Entwickelung von schwefeliger Säure.

Erkennung schwefeligsaurer Salze.

Von den schwefeligsauren Salzen sind im neutralen Zustande meistens die nur in Wasser löslich, und zwar zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche Kali, Natron und Ammoniumoxyd als Basen enthalten. Sie veranlassen beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte sogleich eine Entwickelung von schwefeliger Säure, ohne dass gleichzeitig Trübung eintritt. Salpetersaure Silberoxydlösung wird dadurch weiss gefällt; der Niederschlag, schwefeligsaures Silberoxyd, ist in einem Uebermaasse des schwefeligsauren Alkalis löslich; durch Kochen wird aus dieser Auflösung das Silber metallisch niedergeschlagen. — Ausser durch den Geruch kann die schwefelige Säure auch noch auf andere Weise wahrgenommen werden, nämlich: a) man hält nahe an die Mündung des Cylinders einen Streifen in eine verdünnte Lösung von iodsaurem Kali getauchten, gestärkten Papieres — dasselbe färbt sich durch Ausscheidung von Iod blau; b) man fügt zu der salzsäurehaltigen Mischung etwas metallisches Zink — es entwickelt sich bei Vorhandensein von schwefeliger Säure neben Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas, dessen kleinste Menge mittelst eines an die Mündung des Cylinders gehaltenen, in Bleiwasser getauchten Papierstreifens erkannt werden kann. Man kann dann auch, wenn man das Probirglas mittelst eines durchbohrten Kautschuckstöpsels mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbindet, das sich beim Erwärmen entwickelnde Gas in durch etwas Kali alkalisch gemachtes Bleiwasser, oder in eine mit einigen Tropfen Salmiakgeistes versetzte verdünnte Lösung von Nitro-Natrium-Eisencyanid leiten, wobei ebenfalls die kleinste Spur von Schwefelwasserstoff erkannt wird (S. 847 Fig. 162).

Erkennung unterschwefeligsaurer Salze.

Die unterschwefeligsauren Salze sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich; beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht die Entwickelung von schwefeliger Säure allmälig, und gleichzeitig entsteht eine weisse Trübung, welche durch abgeschiedenen Schwefel verursacht wird, der, nachdem er sich abgelagert, immer deutlich gelb ist. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirken aufgelöste unterschwefeligsaure Alkalien sogleich einen weissen Niederschlag (unterschwefeligsaures Silberoxyd), welcher bald gelb, dann braun und endlich schwarz (Schwefelsilber) wird. Der weisse Niederschlag ist in einem Uebermaass von dem unterschwefeligsauren Alkali löslich, wenn letzteres sogleich zugefügt wird. Die Flüssigkeit enthält nun ein Doppelsalz von unterschwefeligsaurem Silberoxyd und unterschwefeligsaurem Alkali. Setzt man zu derselben eine Säure hinzu, so wird, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, Anfangs zwar keine Fällung verursacht, nach einiger Zeit aber bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der bald

seine Farbe verändert und endlich, besonders schnell durchs Kochen, in schwarzes Schwefelsilber sich verwandelt. Durch dieses Verhalten der unterschwefeligsauren Salze können in anderen, durch sie verunreinigten Salzen auch die kleinsten Spuren derselben nachgewiesen werden (vgl. S. 528). Weniger leicht ist die Nachweisung eines unterschwefeligsauren Salzes in der Auflösung eines Schwefelalkalimetalles. Man muss in solchen Fällen, wenn die Auflösung concentrirt ist, dieselbe mit starkem Weingeiste vermischen, den Niederschlag, worin das etwa vorhanden gewesene unterschwefeligsaure Alkali enthalten ist, auf ein Filter sammeln, mit rectificirtem Weingeist auswaschen und dann prüfen. Ist die Lösung verdünnt, so kann das aufgelöste Schwefelmetall durch eine Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd zersetzt werden, worauf dann die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und sogleich mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd geprüft wird. — Die unterschwefeligsauren Salze haben übrigens in ihren Reactionen viele Aehnlichkeit mit den Salzen der Tri- Tetra- und Pentathionsäure. Auch diese entwickeln, mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, schwefelige Säure unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, beides jedoch erst nach längerer Zeit, besonders bei verdünnten Lösungen, oder beim Erwärmen (vgl. S. 815).

Erkennung der Unterschwefelsäuresalze,

Die Unterschwefelsäuresalze sind in Wasser löslich, lassen daher, bei sonstiger Reinheit, die Auflösung der salpetersauren Silberoxydlösung unverändert. Mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, veranlassen sie erst beim Aufkochen die Entwickelung von schwefeliger Säure ohne Fällung von Schwefel. Die aufgekochte Flüssigkeit enthält nun Schwefelsäure. Dieses letztere Verhalten kann benutzt werden, um auch sehr kleine Mengen von Unterschwefelsäuresalzen in Flüssigkeiten nachzuweisen. Man macht die Lösung des fraglichen Salzes durch einen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer, fügt dann aufgelöstes Chlorbaryum hinzu, filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung bewirkt worden, und erhitzt nun das klare Filtrat bis zum Kochen — bei Anwesenheit von Unterschwefelsäure entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. — Trocken in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, geben die unterschwefelsauren Salze schwefelige Säure aus und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück.

d) Es entwickelt sich sogleich oder erst beim Erwärmen der Geruch nach Chlor, und ein Streifen Stärkepapieres, welcher in sehr verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, färbt sich blau, sobald er nahe an die Mündung des Probircylinders gehalten wird — man hat es mit einem unterschlorigsauren, chlorsauren, iod- oder bromsauren und wohl auch chromsauren, mangansauren oder übermangansauren (vgl. unten e, f und g) Salze zu thun.

der unterchlorigsauren

Die unterchlorigsauren Salze, gewöhnlich mit Chlormetall und überschüssiger Basis gemengt unter dem Namen Bleichsalze (z. B. der sogenannte Bleich- oder Chlorkalk) im Handel vorkommend, entwickeln beim Zusammenbringen mit der Säure sogleich Chlor, auch reagirt die Lösung alkalisch, bleicht allmälig das Lackmuspapier und veranlasst in einer Auflösung von Bleizucker einen Anfangs weissen, dann gelben Niederschlag.

und chlorsauren Salze.

Die Auflösung der chlorsauren Salze färbt sich beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure gelb, besonders deutlich beim Erwärmen, und entwickelt gelbgrüne Dämpfe von Chlor und Chlorochlorsäure (Euchlor). Wässerige schwefelige Säure verändert nicht wahrnehmbar die Lösung der Chlorsäuresalze. Fügt man aber zur Lösung eines Chlorsäuresalzes so viel Indiglösung, als gerade zur Hervorbringung einer hellblauen Färbung erforderlich, und hierauf wässerige schwefelige Säure tropfenweis, so wird durch das freiwerdende Chlor die blaue Farbe schnell zerstört. Bromsäuresalze verhalten sich gleich, nicht aber iod-

saure und salpetersaure Salze. — Die Lösung der Chlorsäuresalze wird durch Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung nicht getrübt, wofern kein Chlormetall vorhanden ist.

Die iodsauren Salze verhalten sich gegen Chlorwasserstoffsäure ähnlich, schwefelige Säure bringt aber eine braune Färbung und Fällung von Iod hervor, welches besonders deutlich mittelst Stärkekleister oder Chloroform erkannt werden kann. (Ueber die Erkennung kleiner Spuren von Iodsäuresalz in einem Iodalkalimetall, z. B. Iodkalium, vgl. S. 514.) — Auflösungen von Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen bringen in Auflösungen von iodsauren Alkalien weisse Niederschläge hervor, welche Salpetersäure und Ammoniak gegenüber den durch Chloralkalimetalle unter gleichen Verhältnissen veranlassten Niederschlägen sehr ähnlich, beim Erhitzen im trocknen Zustande aber ganz verschieden sich verhalten. Iodsaures Silberoxyd giebt Iodsilber und Sauerstoffgas, iodsaures Quecksilberoxydul giebt metallisches Quecksilber, Quecksilberiodid, welche aufsublimiren, und Sauerstoffgas. Erkennung der iodsauren

Die bromsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten wie chlorsaure Salze; wässerige schwefelige Säure färbt aber die Lösung gelb. — Gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung verhält sich die Lösung der bromsauren Alkalien der der iodsauren sehr ähnlich. und brom-sauren,

e) Die Flüssigkeit ist citronengelb, färbt sich beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure orange, oder sie ist ursprünglich orangeroth, erleidet in solchem Falle durch Chlorwasserstoffsäure zunächst keine Veränderung, färbt sich aber dann in beiden Fällen beim Zufügen von wenig Weingeist und Erwärmen grün — man hat es mit einem Chomsäuresalze zu thun. Die grün gewordene Lösung enthält keine Chromsäure mehr, sondern Chromchlorid. der chrom-sauren,

f) Die Flüssigkeit ist dunkelgrün, färbt sich beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure vorübergehend roth und wird dann farblos, besonders schnell beim Erwärmen — es ist ein mangansaures Salz. mangan-sauren

g) Die Flüssigkeit ist schön carmoisinroth und wird beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure bald farblos, besonders schnell beim Erwärmen — es ist ein übermangansaures Salz. und über-mangansauren Salze.

h) Es entwickelt sich entweder $\alpha$) unmittelbar beim Zugiessen der Lösung des fraglichen Körpers zu der Chlorwasserstoffsäure, oder $\beta$) erst beim Erwärmen des Gemisches der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure.

Unzweifelhafter und gefahrlos kann man das Auftreten von Cyanwasserstoff zur Wahrnehmung bringen, wenn man mit Benutzung der Fig. 162 dargestellten kleinen Vorrichtung die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe in mit etwas Kalilauge versetztem Wasser auffängt, zu diesem hierauf etwas Eisenoxydoxydullösung, endlich, nach vorgängigem Schütteln, Salzsäure in Uebermaass zusetzt — es wird Berlinerblau abgeschieden.

$\alpha$) Die unmittelbare Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure rührt entweder daher, dass man es mit einem in Wasser löslichen einfachen Cyanmetall zu thun hat, welches mit dem Chlorwasserstoff zu Chlormetall und Cyanwasserstoff sich umsetzt (ein solches Verhalten zeigen nur die einfachen Cyanmetalle, welche ein Alkalimetall oder Quecksilber als Grundlage enthalten, und von denen die ersteren in wässeriger Lösung immer alkalisch reagiren und schon an und für sich nach Blausäure riechen), oder dass der fragliche Körper ein aus einer Verbindung eines Cyanalkalimetalls mit einem Cyanschwermetall bestehendes Doppelt-Cyanmetall ist, welches zu denjenigen von diesen Körpern gehört, die schon in der Kälte durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, wie z. B. Cyan-Zink-Kalium, Cyan-Nickel-Kalium, Cyan-Kupfer-Kalium u. a. Dass die fragliche Substanz ein derartiges Doppelt-Cyanmetall ist, ist unzweifelhaft, wenn gleichzeitig mit der Entwickelung von Blausäure auch eine Trübung stattfindet, indem Erkennung der Cyan-metalle.

nämlich bei einigen von diesen Verbindungen durch die Chlorwasserstoffsäure nur das Cyanalkalimetall zersetzt, das Cyanschwermetall dagegen unzersetzt abgeschieden wird. Dies ist z. B. mit dem Cyan-Nickel-Kalium der Fall. Andere Doppelt-Cyanmetalle dagegen werden beim Zusammenbringen mit einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, verhalten sich daher in dieser Beziehung einem in Wasser löslichen einfachen Cyanmetall gleich, wie z. B. Cyan-Zink-Kalium und Cyan-Kupfer-Kalium. Wiederholt man aber den Versuch in der Art, dass man zu der Lösung des Cyanmetalls allmälig verdünnte Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so zeigt es sich bald, ob der fragliche Körper ein einfaches oder ein Doppel-Cyanmetall ist, denn im ersteren Falle entsteht niemals eine Fällung, wohl aber im letzteren, weil hier wegen der unzureichenden Menge Säure zunächst immer das Cyanalkalimetall zersetzt, das an und für sich unlösliche Cyanschwermetall aber abgeschieden wird, ausgenommen allerdings der Fall, wo dies an und für sich selbst in Wasser löslich ist (Cyanquecksilber).

Erkennung der Cyanmetalle.

β) Die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure wird in dem Falle erst beim Kochen wahrnehmbar, wenn ein Doppelt-Cyanmetall vorliegt, das zu denjenigen von diesen Verbindungen gehört, deren Cyanschwermetalle mit Cyanwasserstoff eine Vereinigung eingehen, die erst in der Siedehitze unter Ausgabe von Cyanwasserstoff zersetzt wird. Zu dieser Art von Doppelt-Cyanmetallen gehören z. B. die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und Eisencyanid, also das gelbe und das rothe Blutlaugensalz, deren Lösung daher beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure erst in der Hitze die Entwickelung von Blausäure wahrnehmen lässt, und zwar unter gleichzeitiger Bildung eines blauen Niederschlages von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau). Völlige Gewissheit, dass man ein derartiges Cyaneisenalkalimetall vor sich hat, erlangt man aber jedenfalls, wenn man etwas von der Lösung zu einer Eisenoxyd-oxydullösung zufügt — es entsteht in jedem Falle ein tiefblauer Niederschlag. Weil aber ein Cyaneisenalkalimetall nicht gleichzeitig mit einem Schwermetallsalz in Auflösung sich befinden kann, so geht aus der Anwesenheit eines ersteren natürlicherweise die Abwesenheit eines letzteren hervor.

Von welcher Art übrigens das vorhandene Cyaneisenalkalimetall ist, ermittelt man am besten, indem man etwas von dem Körper auf Kohle mittelst des Löthrohres oder im offenen eisernen Löffel oder in einem flachen Schälchen von Eisenblech über der Weingeistlampe erhitzt, bis es zu Asche verglimmt ist, den Rückstand dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat wird alkalisch reagiren, wenn der ursprüngliche Körper Kalium oder Natrium enthielt; es wird neutral sein, wenn es Calcium, Baryum, Strontium oder Magnesium war. Im letzteren Falle wird der vom Wasser nicht aufgenommene Rückstand mit Essigsäure aufbrausen und die eine oder die andere Erde an diese Säure abtreten, was dann leicht auf weiterem Wege näher ermittelt werden kann. — Noch leichter als durch Glühen im offenen Gefässe werden die Cyaneisenalkalimetalle oder die Cyanmetalle überhaupt, einfache und doppelte, durch Glühen mit Salmiak oder schwefelsaurem Ammon zersetzt. Der Glührückstand wird dann behufs weiterer Untersuchung zunächst mit Wasser, darauf mit Salzsäure behandelt.

Wenn das Auftreten des Geruchs nach Blausäure von Aufbrausen begleitet ist, so rührt letzteres sehr wahrscheinlich von Kohlensäure her. Indem man das sich entwickelnde Gas in Kalkwasser einströmen lässt (S. 847 Fig. 162) kann dies leicht constatirt werden. Dagegen kann in manchen Fällen das Auftreten von Blausäure durch die gleichzeitige Gegenwart eines Schwefelalkalimetalls leicht unwahrnehmbar gemacht werden in Folge des von diesem letzteren beim Zusammenkommen mit Salzsäure herrührenden Schwefelwasserstoffs. Man muss, um in solchem Falle die Blausäure wahrzunehmen, zunächst das Schwefelalkalimetall beseitigen, indem man die fragliche Flüssigkeit zunächst mit zu einer Milch zerrührtem kohlensauren Cadmiumoxyd digerirt, dann vom Schwefelcadmium abfiltrirt und das Filtrat dann mit Salzsäure in der angegebenen Weise prüft.

i) Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure entsteht bald oder allmälig ein weisser Niederschlag.

Man wiederholt den Versuch, aber mit der Abänderung, dass man die Probe zunächst stark verdünnt und dann Chlorwasserstoffsäure zufügt.

Erkennung des Chlorbaryums u. s. w.

α) Es findet nun keine Trübung statt — man hat es möglicherweise mit einem Salze zu thun, welches aus concentrirter Lösung durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird, nicht aber aus verdünnter (z. B. Chlorbaryum), oder auch mit einem neutralen oxalsauren oder weinsauren Alkali, oder mit einem kieselsauren Alkali, oder endlich mit einem Bleioxydsalze.

Prüfung eines durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten weissen Niederschlages.

Die neutralen oxalsauren und weinsauren Alkalien reagiren neutral oder schwach alkalisch, werden beim Erhitzen auf der Kohle oder Platinblech in kohlensaures Salz verwandelt, welches, wenn die Base Ammon war, dampfförmig entweicht, oder zurückbleibt, wenn diese Kali oder Natron ist, und zwar bei den Weinsäuresalzen mit Kohle gemengt. Die wässerige Lösung beider wird weder vor noch nach dem Zusatze der Salzsäure durch Schwefelwasserstoff verändert. Die erstere bringt in Gypslösung eine beim Zusatz von Essigsäure nicht verschwindende weisse Trübung hervor, die letztere nicht. Die erstere hindert nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien, wohl aber die letztere.

Die in Wasser löslichen kieselsauren Alkalien (unter dem Namen Wasserglas im Handel vorkommend) reagiren stark alkalisch, die Lösung wird weder vor, noch nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff verändert; unverdünnt mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, entsteht ein gallertartiger durchscheinender Niederschlag (Kieselsäurehydrat), welcher weder durch Wasser, noch durch mehr Säure verschwindet. Bei stark verdünnter Lösung entsteht durch Salzsäure keine Fällung.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze reagiren sauer oder alkalisch, sie werden bei starker Verdünnung der wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt; der in nicht verdünnter Lösung erzeugte Niederschlag (Chlorblei) löst sich beim Erwärmen auf, erscheint jedoch beim Erkalten wieder und zwar krystallinisch. Er wird durch Aetzammoniak nicht aufgenommen, ist aber in Kalilauge löslich; Schwefelwasserstoff bringt in solcher Lösung eine schwarze Trübung hervor. — Es könnte übrigens ein bleiischer Niederschlag durch Chlorwasserstoffsäure auch aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen, wenn der fragliche Gegenstand eine alkalisch reagirende Flüssigkeit ist und somit eine Auflösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge sein könnte. In solchem Falle würde die Trübung allerdings durch Verdünnen mit vielem Wasser nicht verschwinden. Ist daher die Möglichkeit eines solchen Falles vorhanden, so verfährt man zur näheren Ermittelung am sichersten, wenn man den Niederschlag sammelt und auf der Kohle mit Soda vor dem Löthrohre prüft, oder auch mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron kocht, und die filtrirte Abkochung auf Schwefelsäure, den Rückstand auf Blei prüft.

β) Es findet auch nach vorgängiger starker Verdünnung beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine Trübung statt — man hat es mit einem Silberoxyd- oder Quecksilberoxydulsalze oder mit antimonsaurem Kali zu thun.

Die in Wasser löslichen Silberoxydsalze reagiren neutral, doch kann ein derartiges Salz auch in einer sauer oder alkalisch reagirenden Flüssigkeit enthalten sein; die wässerige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure auch bei grösster Verdünnung gefällt, der Niederschlag (Chlorsilber) ist käsig-klumpig, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in Aetzammoniak, nicht in Aetzkali, wodurch dessen Farbe aber in das Graubraune verändert wird. Vgl. S. 783.

Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze reagiren sauer. Die wässerige Lösung wird auch im verdünntesten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure weiss getrübt. Der Niederschlag (Quecksilberchlorür) ist in Salpetersäure unlöslich, ebenso in Aetzammoniak*) und Aetzkali, wodurch jedoch die Farbe in Schwarz umgeändert wird. Zinnchlorürlösung bringt in der Lösung anfangs einen weissen, dann grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor. Vgl. S. 789.

Die Lösung des antimonsauren Kalis reagirt alkalisch; die stark verdünnte und durch Chlorwasserstoffsäure weiss getrübte Flüssigkeit wird durch mehr Salzsäure und ebenso durch Weinsäurelösung allmälig wieder klar und nun durch Schwefelwasserstoffgas orangegelb gefärbt.

## IV. Prüfung durch Schwefelwasserstoff.

Welche Cautelen bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff zu beobachten sind.

§ 12. Wenn die Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, eine solche ist, worin Chlorwasserstoff irgend welche von den im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen veranlasste, so muss, bevor die weitere Prüfung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen wird, die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf die Flüssigkeit jedenfalls erschöpft werden, d. h. es müssen die darin enthalten, durch Chlorwasserstoff zerlegbaren und abscheidbaren Stoffe durch Behandlung mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure vollständig zerlegt und die resultirenden Producte dann durch Aufkochen oder Filtriren oder durch Beides beseitigt werden. Aber auch in dem Falle, dass die fragliche Lösung bei der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure keinerlei Reaction erleidet, muss dieselbe vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffs mit Chlorwasserstoffsäure bis zur merklich sauren Reaction versetzt werden, es sei denn, dass dieselbe bereits eine erhebliche Menge einer freien Mineralsäure enthält, wo dann natürlicherweise eine Ansäuerung überflüssig ist. Sind nun alle erwähnten Bedingungen erfüllt, so wird zu einer Probe von der zu prüfenden Flüssigkeit allmälig gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, oder man lässt nach vorgängiger angemessener Verdünnung mit Wasser aus dem Apparat (Fig. 56 oder 57 S. 125), Schwefelwasserstoffgas einströmen, bis nach dem Umschütteln der Mischung der Geruch nach Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, und man beobachtet die hierbei bald oder erst beim Erwärmen eintretenden Erscheinungen.

a) Es entsteht weder sogleich, noch allmälig, noch auch nach bis zum Sieden des Gemisches gesteigertem Erwärmen eine Trübung oder Fällung — dann enthält die Lösung keinerlei durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare (Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Palladium) oder den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Schwefels zersetzende Substanz, von denen hier nach erschöpfter Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure höchstens noch Eisenoxyd oder Eisenchlorid vorhanden sein kann.

b) Es entsteht bald oder allmälig oder erst während des Erhitzens eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar die Trübung oder der Niederschlag ist:

*) Bei Gegenwart von sehr viel Chlorsilber kann vorhandenes Quecksilberchlorür auf diese Weise nicht erkannt werden, da es unter diesen Verhältnissen gleichzeitig mit dem Chlorsilber in die ammoniakalische Lösung übergeht. Hat man daher Veranlassung, einen solchen Fall zu vermuthen, so geschieht die Prüfung auf Quecksilber am sichersten auf trocknem Wege durch Erhitzen des trocknen Chlormetalls mit Natronkalk im Kölbchen. Das Quecksilberchlorür wird reducirt und metallisches Quecksilber sublimirt auf.

α) weiss. Ein weisser Niederschlag kann unter den gegebenen Verhältnissen nur Schwefel sein und wird durch die Gegenwart von Eisenoxyd oder Eisenchlorid veranlasst, welche durch den Wasserstoff des Reagens zu Eisenoxydul oder Eisenchlorür reducirt werden. Durch eine specielle Prüfung einer kleinen Probe von der fraglichen Flüssigkeit mit gelbem Blutlaugensalz kann man sich näher hiervon überzeugen. Wenn nur eine beschränkte Menge freier Säure vorhanden und diese auch sehr verdünnt oder eine organische Säure ist, könnte der weisse Niederschlag auch Schwefelzink sein, würde daher nicht mehr zum Vorschein kommen, wenn die Prüfung nach vorgängigem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure wiederholt wird. Erkennung von Eisenoxyd,

β) gelb. Ein gelber Niederschlag, in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht, kann durch die Gegenwart entweder von Cadmium, Arsen oder Zinnoxyd und möglicher Weise von seleniger Säure veranlasst worden sein. Cadmium,

Der Schwefelcadmiumniederschlag entsteht sogleich in der Kälte, ist feurig-citronengelb, in Aetzammoniak unlöslich, leicht zersetzbar und löslich in etwas erwärmter Chlorwasserstoffsäure (vgl. S. 678) und ebenso in offic. verdünnter Schwefelsäure, kommt daher auch bei vorhandenem grossen Ueberschusse an freier Säure nicht zum Vorscheine. — Die salzsaure Cadmiumlösung wird durch Aetzammoniak weiss getrübt, ein Ueberschuss von Aetzammoniak hebt die Trübung wieder auf. Aetzkalilösung bringt in solcher Flüssigkeit abermals eine weisse Trübung hervor, welche durch mehr Kali nicht verschwindet, wohl aber, wenn nachträglich noch wässerige Blausäure zugesetzt wird. Diese letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium abermals gelb gefällt.

Der Schwefelarsenniederschlag ist citronengelb, in ätzender und kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit leicht zu einer wasserklaren Flüssigkeit löslich, in heisser Salzsäure kaum löslich, beim Erhitzen auf einem Porcellanscherben vollständig flüchtig, liefert, trocken mit einem Gemisch von Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Kölbchen erhitzt, ein metallisches Sublimat. Ist der arsenikalische Körper in der fraglichen Flüssigkeit arsenige Säure, so entsteht der gelbe Niederschlag sofort: ist er Arsensäure, so trübt sich die Flüssigkeit in der Kälte nicht oder erst nach sehr langer Zeit, schneller aber beim Erwärmen, und zwar ist die Trübung anfangs weiss und wird erst allmälig gelb, wofern Schwefelwasserstoff genug vorhanden ist (vgl. S. 572). Arsen,

Der Schwefelzinnniederschlag ist bräunlichgelb, in Aetzammoniakflüssigkeit zu einer allmälig sich aufklärenden Flüssigkeit löslich, wird aber durch eine Lösung von kohlensaurem Ammon kaum, von 2fach-kohlensaurem Natron gar nicht aufgenommen; er ist beim Erhitzen auf einem Porcellanscherben nicht vollständig flüchtig, liefert, trocken mit einem Gemisch aus Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kölbchen erhitzt, kein metallisches Sublimat, giebt aber, wenn er in gleicher Weise mittelst des Löthrohrs auf der Kohle erhitzt wird, Metallkörner, welche nach dem Erkalten nicht spröde sind. Sammelt man den Niederschlag in ein Filter, spült ihn dann, nachdem man das Filter an der Spitze durchstochen, mit Salzsäure in einen Probircylinder ein und erwärmt, so wird er unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt und gelöst. Metallisches Zink bringt in dieser Lösung einen grauen Niederschlag (metallisches Zinn) hervor, welcher durch Salzsäure zu Zinnchlorür gelöst wird, worauf nun Schwefelwasserstoff in dieser Lösung einen dunkelkaffeebraunen Niederschlag (Zinnsulfür) veranlasst. Zinn und

Der Selenniederschlag, ein Gemenge aus Selen und Schwefel, ist citronengelb, wird beim Erwärmen der Flüssigkeit fast roth, weder durch Aetzammoniak, noch durch Salzsäure gelöst, wohl aber durch Schwefelammonium. Selen.

Prüfung eines gemengten gelben Niederschlags.


Fig. 163.

Wenn möglicherweise in dem durch Schwefelwasserstoff veranlassten gelben Niederschlage die genannten Schwefelmetalle gleichzeitig enthalten sein könnten, so kann dieses auf verschiedene Weise, so unter Anderem folgendermaassen, ermittelt werden.

1) Man sammelt den durch Schwefelwasserstoff erzeugten gelben Niederschlag in ein Filter, süsst ihn mit reinem Wasser, wozu etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden, gut aus, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült endlich den Inhalt mittelst der Spritzflasche (Fig. 163) in ein Digerirkölbchen ein, lässt absetzen, giesst das überstehende Wasser ab, übergiesst dann den Rückstand mit offic. verdünnter Schwefelsäure und erwärmt eine kurze Weile — das Cadmium, wenn es vorhanden, geht als schwefelsaures Cadmiumoxyd in die Flüssigkeit über und kann in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffswasser erkannt werden; Schwefelzinn und Schwefelarsen bleiben zurück.

2) Man fügt zu dem in das Kölbchen zurückgebrachten Niederschlage, ohne vorher das Wasser abzugiessen, Salmiakgeist zu, leitet Schwefelwasserstoffgas ein und digerirt das Ganze eine kurze Weile in gelinder Wärme. Schwefelcadmium, wenn es vorhanden, bleibt ungelöst zurück, Schwefelarsen und Schwefelzinn gehen in die Lösung über. Diese wird, wenn etwas zurückgeblieben ist, klar filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten gelassen und der Rückstand mit unverdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt — das Schwefelarsen bleibt ungelöst, während das Schwefelzinn zu Zinnchlorid aufgelöst wird und aus der Lösung mittelst Zinks metallisch niedergeschlagen werden kann. Das Arsen in dem ungelösten Rückstande nachzuweisen, unterliegt keiner Schwierigkeit (vgl. S. 743). Wird zu Zinnchloridlösung verdünnte Aetzkaliflüssigkeit in Uebermaass zugefügt, so wird der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst, wird aber zu dieser Lösung viel Salmiaklösung zugefügt, so wird alles Zinn als Zinnoxydhydrat gefällt. Die nach einiger Zeit klar filtrirte Flüssigkeit erleidet nun beim Zusatze einer ammoniakalischen Bittersalzlösung keine Fällung, wohl aber, wenn gleichzeitig in der alkalischen Zinnoxydlösung Arsensäure vorhanden war.

γ) orangeroth. Ein orangerother Niederschlag giebt stets das Vorhandensein von Antimon zu erkennen, da dieses das einzige Metall ist, welches auf nassem Wege ein dauernd orangeroth gefärbtes Schwefelmetall liefert. (Eine vorübergehende, d. h. bei weiterem Zusatze von Schwefelwasserstoff wieder verschwindende und in milchweiss übergehende orangerothe Färbung deutet auf Jodsäure.)

Erkennung von Antimon.

Der Schwefelantimonniederschlag wird von einer Lösung von kohlensaurem Ammon nicht aufgenommen, wohl aber von mässig erwärmter offic. Chlorwasserstoffsäure als Antimonchlorür und kann hierdurch von etwa vorhandenem Schwefelarsen getrennt werden; oder man löst den Niederschlag in verdünnter Kaliflüssigkeit auf, fügt dann einen grossen Ueberschuss von wässeriger schwefeliger Säure zu, digerirt das Gemenge einige Zeit im Wasserbade und kocht dann, bis alle schwefelige Säure verjagt ist. Das Arsen ist nun als arsenige Säure in die Flüssigkeit übergegangen, und kann darin aufgesucht werden (vgl. S. 745), das Schwefelantimon dagegen ist zurückgeblieben. — Etwa vorhandenes Schwefelcadmium kann durch warme Digestion mit offic. verdünnter Schwefelsäure zersetzt und als schwefelsaures Cadmiumoxyd ausgezogen werden, oder man zersetzt und löst das Ganze durch heisse Salzsäure auf, versetzt mit Salmiakgeist in Ueberschuss und leitet nun Schwefelwasserstoffgas ein, oder versetzt mit Schwefelammonium. Das Schwefelantimon bleibt gelöst, das Schwefelcadmium fällt nieder. — Soll auch noch Zinn aufgesucht werden, so wird die vorstehende alkalische Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag in heisser Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Zinkstabe digerirt, wodurch Antimon und Zinn, wenn sie vorhanden, reducirt und gefällt werden. Das metallische Pulver wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure digerirt, welche das Zinn löst, das Antimon aber ungelöst zurücklässt. Die Lösung wird hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft, welcher, wenn Zinn in die Lösung übergegangen, einen kaffee-

braunen Niederschlag veranlasst. — Ferner, wird eine zinnhaltige Lösung von Chlorantimon in Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt und, wenn dadurch eine Trübung entstanden sein sollte, offic. Salzsäure bis zur Aufklärung zugefügt, in diese Mischung darauf ein eingerolltes Platinblech und innerhalb dieses letztern ein Streifen Zinkblech gelegt, so werden beide Metalle reducirt und bilden einen Ueberzug auf dem Platin, welcher, je nach der Menge des Zinns, braun- oder grauschwarz erscheint. Wird nun das Platinblech herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit offic. Salzsäure in mässiger Wärme digerirt, so wird nur das Zinn gelöst, während das Antimon unverändert zurückbleibt, mittelst Salzsäure aber, welcher ein wenig Iod zugefügt worden, ebenfalls gelöst werden kann (vgl. S. 710). In ersterer Lösung bringt nun Schwefelwassserstoffwasser einen kaffeebraunen, in letzterer einen orangerothen Niederschlag hervor. — Wenn die salzsaure Antimonlösung gleichzeitig Arsen enthält, so wird dieses bei der soeben beschriebenen Prüfung mit Anwendung eines Platinblechs theils als Arsenwasserstoffgas, theils als Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers auf das Zink (nicht aber auf das Platin) abgeschieden (vergl. Fresenius in Zeitschrift für analytische Chemie I. S. 444).

---

Prüfung eines orangerothen Niederschalges.

Ein anderes Verfahren, um in einem orangerothen Niederschlage die gleichzeitige Anwesenheit von Antimon, Zinn und Arsen zu ermitteln, gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Verbindungen, welche die höchsten Oxyationsstufen dieser Metalle mit Natron eingehen, und wird folgendermaassen ausgeführt:

Der Niederschlag wird in ein Filter gesammelt, wohl ausgesüsst, getrocknet, mit der 4fachen Menge einer Mischung aus reinem wasserleeren kohlensauren Natron und salpetersaurem Natron gemischt und das Gemenge in kleinen Antheilen in einen glühenden Silbertiegel eingetragen. Nachdem die Reaction aufgehört, wird der Tiegel noch eine Zeitlang erhitzt und der Inhalt hierauf ausgegossen oder mittelst eines Spatels herausgenommen. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt, dann absetzen gelassen und die Flüssigkeit filtrirt. In dem Filtrat ist das Arsen als arsensaures Natron enthalten. Um es zu erkennen, wird die Flüssigkeit bis zur sehr geringen sauren Reaction mit verdünnter Salpetersäure versetzt, darauf aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd und endlich sehr stark verdünnter Salmiakgeist mit grosser Behutsamkeit, um jeden Ueberschuss zu vermeiden, zugefügt — bei Anwesenheit von Arsensäure entsteht eine ziegelrothe Trübung.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag, welcher antimonsaures Natron enthält und nebenbei auch zinnsaures Natron enthalten kann, wird wiederholt mit einem Gemische aus gleichen Volumtheilen Weingeist und Wasser ausgesüsst, mit verdünnter Natronlauge gekocht, darauf mit einem gleichen Volum Weingeist versetzt und das Gemisch zum Klären hingestellt. Man filtrirt dann ab. Das Filtrat enthält alles zinnsaure Natron gelöst, das antimonsaure Natron ist ungelöst zurückgeblieben. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gemacht und hierauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der ungelöste Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die erste Prüfung giebt, wenn Zinn vorhanden, einen gelben, die zweite, bei Gegenwart von Antimon, einen gelbrothen Niederschlag.

---

Prüfung eines braunen Niederschlages.

δ) kaffeebraun. Ein dunkelkaffeebrauner Niederschlag zeigt das Vorhandensein von Zinnoxydul (Zinnchlorür) an, dessen Lösung, wenn keine anderweitige färbende Stoffe vorhanden sind, farblos ist und speciell noch an dem Verhalten gegen Auflösungen von Quecksilberchlorid und Goldchlorid erkannt werden kann. Wird nämlich von einer mit Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung allmälig zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid zugefügt, so entsteht zunächst eine weisse Trübung durch Fällung von Quecksilberchlorür; wird von der Zinnlösung mehr zugesetzt, so wird allmälig der weisse Niederschlag grauschwarz durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber, welches besonders dann leicht erkannt werden

kann, wenn man Salzsäure zusetzt und erwärmt. In einer verdünnten Lösung von Goldchlorid bringt Zinnchlorürlösung eine mehr oder weniger reine purpurne oder braunrothe Färbung hervor (vgl. S. 703). Zinnchlorür schliesst das gleichzeitige Vorhandensein von edlen Metallen (Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. s. w.) aus. Ob übrigens der braune Niederschlag ausschliesslich durch die Anwesenheit von Zinn veranlasst worden, erfährt man leicht, wenn man zu einer Probe von der, überschüssige Salzsäure enthaltenden, Flüssigkeit etwas aufgelöstes chlorsaures Kali zusetzt, die Mischung sodann bis zum Verschwinden allen Chlorgeruches kocht, und hierauf von Neuem mit gutem Schwefelwasserstoffwasser prüft — der Niederschlag muss nun rein gelb erscheinen, weil durch die erwähnte Behandlung das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeführt worden.

ε) schwarzbraun oder schwarz. Ein schwarzbrauner oder schwarzer Niederschlag wird erfolgen, wenn eines oder mehrere von den nachbenannten Metallen vorhanden sind: Platin, Palladium, Gold, Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismuth. Die Lösung der vier ersteren Metalle ist farbig, die der drei letzteren ist farblos.

Erkennung von Platin,

Die Platinlösung ist gelbroth gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser anfangs nur unbedeutend gebräunt, und erst nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint. Das Schwefelplatin ist in viel gelbem Schwefelammonium löslich, in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure), Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, wird beim Erhitzen im offenen Porcellantiegel zu metallischem Platin reducirt. Durch Zinnchlorürlösung wird die Platinchloridlösung in Folge theilweiser Reduction zu Chlorür tief braunroth gefärbt, doch entsteht kein Niederschlag. Iodkaliumlösung färbt die Platinchloridlösung auch bei grosser Verdünnung braunroth und bewirkt, wenn ein Ueberschuss des Reagens vermieden wird, einen ähnlichen Niederschlag. Salmiaklösung veranlasst einen krystallinischen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid oder sogenanntem Platinsalmiak.

Palladium,

Die Palladiumlösung, Palladiumoxydul oder Chlorür enthaltend, ist braunroth, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt. Der Niederschlag, Schwefelpalladium, ist in Schwefelammonium und in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure) nicht löslich, wird von erwärmter Salpetersäure zersetzt und aufgenommen, beim Erhitzen an der Luft zu basisch-schwefelsaurem Palladiumoxydul oxydirt. — Zinnchlorürlösung bringt in der Palladiumlösung einen schwarzen metallischen Niederschlag hervor, während die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt erscheint. Iodkaliumlösung fällt die Lösung auch bei grosser Verdünnung schwarz; der Niederschlag, Palladiumiodür, ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zum Theil mit dunkelbrauner Farbe löslich. Cyanquecksilber veranlasst einen Niederschlag von Palladiumcyanür (vgl. S. 761). Salmiaklösung veranlasst keine Fällung.

Gold

Die Goldlösung (Goldchlorid) ist goldgelb gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz gefällt; der Niederschlag, Schwefelgold, ist in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in gelbem Schwefelammonium und in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure), wird beim Erhitzen an der Luft zu metallischem Gold reducirt. Verdünnte Zinnchlorürlösung ruft in der Goldchloridlösung die unter δ erwähnte Reaction hervor. Eisenvitriollösung schlägt daraus metallisches Gold nieder in Gestalt eines braunen Pulvers (vergl. S. 767), ebenso auch schwefelige Säure (nämlich $AuCl^3 + 3SO^2 + 3HO = 3SO^3 + 3HCl + Au$). In Betreff der verschiedenen Wirkung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte und in der Wärme vgl. S. 768.

und Kupfer.

Die Kupferlösung, Kupferoxyd oder Chlorid enthaltend, ist, wenn nicht sehr verdünnt, blau oder grün gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser, auch bei Vorhandensein von viel freier Säure, sogleich dun-

kelbraun oder schwarz gefällt; der Niederschlag, Schwefelkupfer, ist in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure) löslich, von Schwefelammonium wird er nur in geringer Menge, von Schwefelkaliumlösung gar nicht aufgenommen; mit offic. Salpetersäure erwärmt, wird er leicht zersetzt und das Kupfer geht als salpetersaures Kupferoxyd in die Lösung über. Diese letztere Lösung, ebenso die ursprüngliche Kupferlösung, wird auch bei grosser Verdünnung durch Salmiakgeist blau gefärbt und durch gelbes Blutlaugensalz rothbraun gefärbt und gefällt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit noch anderer Metalle, deren Lösung durch Salmiakgeist gefällt wird, ist die blaue Färbung durch Salmiakgeist besonders nach der Filtration deutlich wahrnehmbar; wird das blaue Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und darauf mit einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz geprüft, so kommt nun auch die erwähnte Reaction deutlich zum Vorschein. Bei etwaiger Anwesenheit von Eisenoxydul in der unmittelbar auf Kupfer zu prüfenden Flüssigkeit muss ersteres vor der Fällung mit Salmiakgeist in Oxyd übergeführt werden (entweder durch Versetzen mit gutem Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruches, oder durch Erhitzen mit Salzsäure und einem Zusatze von chlorsaurem Kali bis zur Austreibung allen überschüssigen Chlors), weil Eisenoxydul durch Salmiakgeist nicht vollständig ausgefällt wird, wohl aber Eisenoxyd.

Die Quecksilberlösung, nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure stets Chlorid enthaltend, ist bei Abwesenheit anderer färbender Metalle farblos, wird bei allmäligem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser nicht sogleich schwarz, sondern anfangs weiss, dann bei weiterem Zusatze schmutzig-weiss, rothbraun und endlich schwarz gefällt (vgl. S. 789). Der schwarze Niederschlag, Schwefelquecksilber, ist in Cyanammonium (Ammoniak und Blausäure), ebenso in gelbem Schwefelammonium unlöslich. Wird aber zu letzterer Mischung tropfenweise Aetzkali- oder Aetznatronlösung zugesetzt, so geht das Schwefelquecksilber in die alkalische Lösung über (etwa beigemengtes Schwefelblei oder Schwefelwismuth bleiben zurück). Wird in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, so scheidet sich das Schwefelquecksilber von Neuem aus (vgl. a. a. O.). Mit einem Uebermaass von Soda oder Natronkalk gemengt in einem Kölbchen oder schmalen Reagircylinder erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber. Der schwarze Schwefelquecksilberniederschlag wird weder durch Salzsäure, noch durch offic. Salpetersäure in der Wärme zersetzt, wohl aber durch gleichzeitige Anwendung beider Säuren (Königswasser) oder durch Salzsäure unter allmäligem Zusatze einer Lösung von chlorsaurem Kali. Das Quecksilber geht in beiden Fällen in die Lösung über, und diese, ebenso wie die ursprüngliche mit Salzsäure versetzte quecksilberhaltige Flüssigkeit, bietet Zinnchlorür und blankem Kupfer gegenüber die die Quecksilberchloridlösung charakterisirenden Reactionen dar (vgl. S. 800). Erkennung von Quecksilber.

Die Bleilösung ist bei Abwesenheit anderweitiger färbender Substanzen farblos, hat, wenn der Bleigehalt nicht sehr klein ist, schon bei der Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erlitten, die beim Zusatz von vielem Wasser verschwand; sie enthält nun das Blei in der Form von Chlorid, wird durch viel Schwefelwasserstoffwasser rein schwarz, durch Schwefelsäure weiss gefällt. Der letztere Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd) ist in Chlorwasserstoffsäure und Aetzkaliflüssigkeit löslich; die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser ebenfalls schwarz, durch Cyanwasserstoff in hinreichender Menge weiss gefällt; der letztere Niederschlag ist Cyanblei, welches mit Cyankalium keine lösliche Verbindung eingeht. — Der schwarze Schwefelbleiniederschlag wird durch Salpetersäure in der Wärme zersetzt und gelöst, doch entsteht dabei stets etwas schwefelsaures Bleioxyd (vgl. S. 683). von Blei

Eine Wismuthlösung ist dadurch speciell charakterisirt, dass sie, wofern nicht allzuviel freie Säure vorhanden ist, beim Verdünnen mit Wasser oder einer verdünnten Auflösung von Chlornatrium weiss ge- und Wismuth.

trübt wird; der Niederschlag wird bei allmäligem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst, erscheint aber beim Verdünnen mit viel Wasser entweder sogleich oder nach kurzer Weile wieder. Der schwarze Schwefelwismuthniederschlag wird durch Salpetersäure in der Wärme zersetzt und gelöst. Aetzammoniak bringt in der Lösung einen weissen Niederschlag hervor. Lässt man diesen Niederschlag absetzen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, fügt ein wenig Milchzucker hinzu und digerirt die Mischung im Wasserbade, so wird metallisches Wismuth in Gestalt eines schwarzen Pulvers abgeschieden.

**Prüfung eines gemengten Niederschlages.**

Wenn der fragliche Körper eine gemengte Substanz ist, so können in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung erhaltenen schwarzen Niederschlage gleichzeitig mehrere von den genannten Schwefelmetallen und ausserdem noch in der überstehenden Flüssigkeit anderweitige, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbare Stoffe enthalten sein. Um dieses zu ermitteln, verschafft man sich zunächst eine grössere Menge von diesem Niederschlage, indem man eine angemessene Menge von der mit Salzsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausfällt. Man sammelt den Niederschlag in ein Filter, süsst ihn darauf durch wiederholtes Uebergiessen mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser gut aus und spült endlich den Inhalt des Filters, nachdem man letzteres in der äussersten Spitze mittelst eines Glasstabes durchstochen hat, mit der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ab. Die trübe Mischung wird durch etwas Kalilösung alkalisch gemacht, Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das Ganze eine Zeitlang in gelinder Wärme digerirt und darauf von Neuem auf ein Filter gegeben. Im Filtrate *a* sind die sauren Schwefelmetalle (Schwefelarsen, -antimon, -zinn-, -gold und -platin) enthalten, wenn solche in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit bewirkten Niederschlage sich vorfanden, in dem ungelösten Rückstande *b* dagegen befinden sich die basischen Schwefelmetalle.

Das Filtrat *a* wird mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag ist nun entweder

weiss: dann besteht derselbe nur aus Schwefel, und es ist keines von den genannten sauren Schwefelmetallen vorhanden, oder

gelb: es kann Schwefelarsen oder Schwefelzinn sein (vgl. S. 855), oder

orange: Schwefelantimon (vgl. S. 856), oder endlich

schwarz: Schwefelplatin oder Schwefelgold.

Der schwarze Schwefelplatin- und Schwefelgoldniederschlag hinterlassen beim Glühen an der Luft in einem offenen Porcellantiegel der eine metallisches Platin, der andere metallisches Gold. Man behandelt den Rückstand mit Königswasser, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, filtrirt, lässt in einem Becherglase verdunsten, nimmt dann den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt Salmiaklösung zu — bei Anwesenheit von Platin entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag (Platinsalmiak). Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul geprüft — vorhandenes Gold giebt sich hierbei durch die Bildung eines braunen Niederschlages (metallisches Gold) zu erkennen.

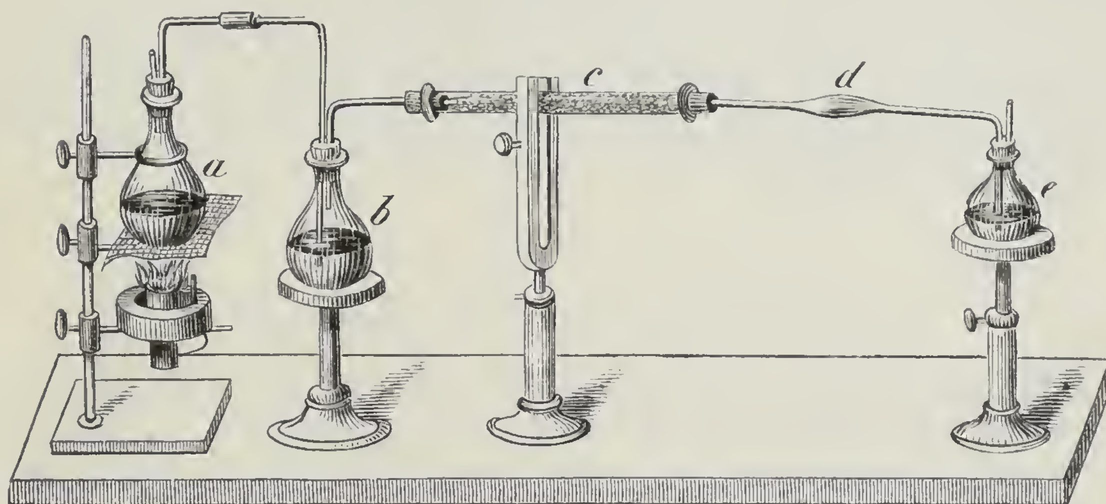
---

Hat man Veranlassung, zu vermuthen, dass in dem schwarzen Niederschlage auch das eine oder das andere oder auch mehrere von den mit gelber und orangerother Farbe fällbaren Schwefelmetallen enthalten sein können, so kann die nähere Prüfung folgendermaassen ausgeführt werden: Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, darauf auf das Sorgfältigste getrocknet und dann in den mit *d* bezeichneten Theil des Apparates (Fig. 164) gethan. Diese Röhre steht zunächst mit dem Chlorcalciumrohre *c*, durch dieses mit dem, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschgefässe *b* und dieses

endlich mit dem Kolben *a*, worin eine chlorentwickelnde Mischung enthalten, in Verbindung, während auf der andern Seite der senkrechte Schenkel in ein etwas Wasser enthaltendes Kölbchen *e* ausmündet. Nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt worden, lässt man ihn zunächst vollständig mit Chlorgas sich anfüllen, erwärmt dann die Stelle *d* anfangs schwach, dann allmälig stärker und endlich bis zum Glühen, während fortdauernd Chlorgas darüberströmt. Schwefelarsen, Schwefelzinn, Schwefelantimon, wenn sie vor-

Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erzeugten gemengten Niederschlages.

Fig. 164.




handen sind, werden hierbei in Chlorverbindungen verwandelt, welche überdestilliren und vom Wasser aufgenommen werden, während Gold und Platin reducirt in der Kugel zurückbleiben und nach dem Erkalten mittelst Königwassers aufgelöst werden können. Mit der Lösung wird, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Der Inhalt des Kölbchens, worin nebst freiem Chlor und Schwefelsäure die überdestillirten flüchtigen Chlormetalle sich vorfinden, wird zur Austreibung des freien Chlors erwärmt, darauf mit einem Uebermaass von gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — ein sogleich entstehender blassgelber Niederschlag deutet auf Zinn, ein orangerother auf Antimon, ein erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen der ungetrübt gebliebenen Mischung eintretender citrongelber Niederschlag auf Arsen. Ueber die weitere Prüfung eines orangerothen Niederschlages auf etwa beigemengtes Schwefelzinn und Schwefelarsen vgl. S. 856.

---

Der Rückstand *b* wird nach vollständiger Aussüssung mit Schwefelwasserstoffwasser, und nachdem man hierauf das Filter am äussersten Ende mit einem Glasstabe durchstochen hat, mittelst der Spritzflasche von Neuem in das Digerirkölbchen zurückgebracht, absetzen gelassen, darauf die überstehende Flüssigkeit abgegossen und nun mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Man digerirt eine Zeitlang im Wasserbade, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser auf Cadmium. Der Rückstand im Filter wird zunächst mit frisch ausgekochtem Wasser und darauf mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt. Man durchsticht hierauf das Filter, spült den Inhalt mit Hilfe der Spritzflasche in das Setzkölbchen zurück, lässt absetzen, giesst das Ueberstehende soviel als möglich ab, giesst dann offic. Salpetersäure zu und digerirt längere Zeit im Wasserbade; man lässt absetzen, filtrirt ab, giesst von Neuem offic. Salpetersäure auf und verfährt wie im Vorhergehenden. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelwismuth, wenn sie vorhanden sind, werden hierbei zersetzt und gehen als salpetersaure Oxyde in die Flüssigkeit über. Schwefelquecksilber, wenn es vorhanden, bleibt zurück. Man lässt die salpetersaure Flüssigkeit in einem Becherglase im Wasserbade verdunsten und versetzt dann den Rückstand mit Wasser — eine weisse Trübung

deutet auf Wismuth. Man filtrirt ab, wenn eine Trübung stattgefunden, und fügt zu der klaren Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung deutet auf Blei. Man filtrirt abermals, wenn letztere Reaction eingetroffen, und übersättigt nun die saure Flüssigkeit mit Salmiakgeist — eine blaue Färbung deutet auf Kupfer. — Der von der Salpetersäure nicht aufgenommene Antheil des schwarzen Niederschlags ist, wie schon erwähnt, Schwefelquecksilber mit Schwefel gemengt (möglicher Weise aber auch ein Rückbleibsel der vorgenannten Schwefelmetalle in Folge von nicht hinreichend lang fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure). Um dieses zu constatiren, übergiesst man den schwarzen Rückstand im Setzkölbchen, welcher noch mit Salpetersäure durchtränkt ist, mit Salzsäure und lässt im Wasserbade eintrocknen, wodurch das etwa vorhandene Schwefelquecksilber in Quecksilberchlorid übergeführt wird. Man nimmt mit Weingeist auf, filtrirt in ein Becherglas ab, lässt abermals eintrocknen, nimmt mit Wasser ab und prüft nun letztere Lösung portionweise mit einem blanken Kupferblech und mit Zinnchlorürlösung.

## V. Prüfung mit Schwefelammonium.

Schwefelammonium als Reagens.

§ 13. Das Schwefelammonium wird gewonnen, indem man Schwefelwasserstoffgas in wässerigen Salmiakgeist bis zur Sättigung einleitet, wobei zunächst Ammonium-Sulfhydrat = AmS, HS entsteht, und dann zu dem Producte wieder ebensoviel Ammoniak, als man anfangs genommen, hinzufügt (AmS, HS + $NH^3$ = 2AmS). Die Flüssigkeit ist farblos, wird aber in Berührung mit der Luft bald gelb, indem Ammoniumoxyd und Zweifach-Schwefelammonium entstehen, welchem letzteren die gelbe Farbe eigenthümlich ist. Weil aber das Zweifach-Schwefelammonium durch Säuren in Folge ausgefällten Schwefels weiss getrübt wird, was leicht zu Irrungen Veranlassung geben kann, so ist es bei qualitativen Prüfungen vorzuziehen, das Reagens *ex tempore* sich zu bereiten, indem man, wie nachstehend angegeben, verfährt:

Ein Theil von der Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder bald, noch beim Erhitzen irgend eine Fällung erlitt, oder welche, wenn eine Fällung stattgefunden, durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden, wird abermals mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, oder mit gutem Schwefelwasserstoffwasser vermischt und darauf Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugefügt. Entsteht hierbei keinerlei Veränderung, so enthält die fragliche Flüssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch Schwefelammonium zersetzbar sind (Chrom-, Aluminium-, Zink-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Uranverbindungen), und ausserdem, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit stark sauer reagirte, keine vermittelst einer freien Säure gelöste phosphorsaure, oxal-, citron- oder weinsaure Salze mit alkalischerdiger Basis; gegenfalls entsteht eine Trübung und ein Niederschlag, und zwar:

a) bläulich- oder auch grünlichgrau. Dies deutet auf Chromoxyd, welches entweder als solches ursprünglich in der Lösung vorhanden war, oder erst durch die zersetzende Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf vorhanden gewesene Chromsäure gebildet worden ist. Das Eine wie das Andere setzt eine farbige Flüssigkeit voraus. (Die Fällung von Chromoxydhydrat findet übrigens nicht statt, wenn die chromhaltige Flüssigkeit gleichzeitig Weinsäure oder andere nicht flüchtige organische Substanzen enthält.)

Der Chromniederschlag ist Chromoxydhydrat, an dessen Bildung der Schwefelwasserstoff keinen Antheil hat, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Versuch ohne Mitanwendung des letzteren wiederholt. Der Niederschlag ist in Kalilauge zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit (α) löslich, welche bei anhaltendem Kochen (in einem Porcellanpfännchen) farblos wird unter Fällung des aufgelösten Chromoxyds. Etwa vorhandene Thonerde bleibt gelöst und kann in der alkalischen Lösung durch Salmiaklösung erkannt werden. — Dass die grüne alkalische Flüssigkeit (α) Chromoxyd in Auflösung enthält, kann anderweitig noch in folgender Weise erkannt werden. Man setzt braunes Bleihyperoxyd hinzu, kocht eine Zeitlang, verdünnt mit Wasser und filtrirt — das Filtrat erscheint nun gelb gefärbt, indem das Chromoxyd unter den angegebenen Verhältnissen in chromsaures Bleioxyd übergegangen ist, welches in dem überschüssigen Alkali gelöst bleibt, aus dieser Lösung aber durch Essigsäure gefällt werden kann. Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie vorhanden waren, bleiben in der sauren essigsauren Flüssigkeit zurück, gleichzeitig aber auch etwas chromsaures Bleioxyd, daher die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Behandelt man nun dieselbe mit Schwefelwasserstoff, so fällt schwarzes Schwefelblei aus, dem auch Schwefelzink beigemengt sein kann. Um letzteres zu ermitteln, muss der wohl ausgesüsste schwarze Niederschlag mit mässig verdünnter Schwefelsäure digerirt werden, wodurch das Schwefelzink zersetzt und als schwefelsaures Zinkoxyd gelöst wird. Die Thonerde, wenn sie vorhanden war, ist in dem essigsauren Filtrate nebst dem aus der Chromsäure durch die reducirende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs hervorgegangenen Chromoxyd enthalten. Erkennung von Chromoxyd,

b) weiss, durchscheinend und gallertartig, durch verdünnte Kalilauge löslich — Thonerde. (Durch die Gegenwart von Weinsäure oder andern nicht flüchtigen organischen Stoffen wird die Fällung der Thonerde durch Schwefelammonium verhindert.)

Der Thonerdeniederschlag ist Thonerdehydrat (oder auch phosphorsaure Thonerde), und es hat an dessen Bildung der Schwefelwasserstoff ebenfalls keinen Antheil. Die Löslichkeit in verdünnter Kalilauge unterscheidet diesen Thonerdeniederschlag wesentlich von dem Niederschlage, welcher unter ähnlichen Verhältnissen in Zinklösung veranlasst wird und aus Schwefelzink besteht. Durch die Löslichkeit in verdünnter Kalilauge unterscheidet sich derselbe ausserdem noch von den Niederschlägen, welche unter ähnlichen Verhältnissen in sauren Lösungen von phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, Baryt und Strontian, und ebenso von phosphorsaurer Magnesia entstehen. Wenn daher der durch Schwefelammonium erzeugte weisse Niederschlag durch verdünnte Kalilauge nicht vollständig verschwindet, so besteht derselbe sicherlich nicht aus Thonerde allein; immerhin bleibt es aber ungewiss, ob überhaupt Thonerde vorhanden ist. Um dies nun zu ermitteln, versetzt man einen Antheil von der mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff behandelten, von allem rückständigen Schwefelwasserstoff aber durch Aufkochen befreiten Flüssigkeit mit Kalilösung bis zur starken alkalischen Reaction, schüttelt tüchtig untereinander und filtrirt. Das Filtrat wird darauf mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt und endlich Aetzammoniak im Ueberschuss zugefügt — ein weisser gallertartiger Niederschlag kann unter solchen Umständen nur Thonerdehydrat oder vielleicht auch phosphorsaure Thonerde sein. Durch Prüfung mit Salzsäure und molybdänsaurem Ammon kann die Phosphorsäure leicht ermittelt werden. von Thonerde

c) weiss, undurchscheinend und flockig, durch verdünnte Kalilauge nicht löslich — Zink.

Der Zinkniederschlag ist hydratisches Schwefelzink und als solches besonders durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge charakterisirt. Weil aber diese Probe durch die Gegenwart anderweitiger, durch Kali fällbarer Stoffe, z. B. Magnesia, phosphorsaure und oxalsaure alkalische und von Zink.

Erden, vereitelt werden würde, so wiederholt man, wenn ein solcher Fall vorliegen kann, die Prüfung folgendermaassen: Man versetzt eine gewisse Menge von der salzsauren Flüssigkeit, woraus durch Erwärmen aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben, mit Kaliflüssigkeit im Uebermaass, schüttelt eine Zeitlang anhaltend, filtrirt und setzt zu dem Filtrate nun etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, so kann derselbe nur Schwefelzink sein.

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

d) weiss, undurchscheinend, pulverig, in verdünnter Kalilauge unlöslich, löslich in Essigsäure — ein solcher Niederschlag kann phosphorsaurer, oxalsaurer, citronensaurer oder weinsaurer Baryt, phosphorsaurer, citronensaurer oder weinsaurer Kalk oder Strontian, phosphorsaure, citronensaure oder weinsaure oder oxalsaure Magnesia sein, welche ursprünglich durch Vermittelung einer freien Säure in Auflösung gehalten waren und in Folge der Abstumpfung der freien Säure durch das Ammoniak niederfallen. Eine solche Erscheinung kann somit nur in einer ursprünglich sauren Flüssigkeit sich einstellen. Um nun mit Sicherheit zur Erkenntniss der Wesenheit eines derartigen Niederschlages, von dem man ermittelt hat, dass er weder eine Thonerde-, noch eine Zinkverbindung ist, zu gelangen, wird man am besten folgendermaassen verfahren: Eine angemessene Menge von der fraglichen sauren Flüssigkeit wird mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction versetzt, der Niederschlag wird abfiltrirt, durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser vollständig ausgesüsst und getrocknet, darauf ein Theil davon in einem kleinen Tiegel aus Porcellan, Platin oder Eisenblech über der Weingeistlampe geglüht. Die sich darbietenden Erscheinungen können nun folgender Art sein:

es hat eine Verkohlung stattgefunden: Dieses weiset auf ein citronensaures oder weinsaures Salz hin; der Glührückstand besteht aus einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Salze, und letzteres wird beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst unter Zurücklassung von Kohle. Die filtrirte salzsaure Lösung wird nun durch Ammoniak nicht mehr getrübt, es sei denn, dass gleichzeitig ein phosphorsaures Salz vorhanden gewesen wäre. Von welcher Art die vorhandene Base ist, erkennt man bald, wenn man die verdünnte ammoniakalische Flüssigkeit portionenweise prüft

auf Baryt und Strontian durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Uebermaass — eine augenblickliche Trübung verräth Baryt, eine nach kurzer Weile erst eintretende Trübung giebt Strontian zu erkennen. Diese Prüfung kann übrigens auch unmittelbar mit der ursprünglichen sauren Flüssigkeit geschehen, wofern diese durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, und in letzterem Falle mit der durch Schwefelwasserstoff ausgefällten sauren Flüssigkeit;

auf Kalk durch Zusatz von Essigsäure in Uebermaass und darauf von der Auflösung eines Oxalsäuresalzes — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Um auch diese Prüfung mit der ursprünglichen durch Schwefelwasserstoff und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällten Flüssigkeit (wofern diese Reagentien Fällungen veranlassten) ausführen zu können, versetzt man dieselbe zunächst mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, filtrirt ab, wenn ein Niederschlag entstanden sein sollte, und setzt nun Oxalsäure hinzu;

auf Magnesia durch Zusatz von wenig Phosphorsäure, so dass die Alkalität nicht beseitigt wird, zu der baryt-, strontian- und kalkfrei befundenen Flüssigkeit.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand ist aber unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure löslich und die Lösung wird nicht mehr durch Ammoniak gefällt — man hat es mit einem oxalsauren Salze zu thun, welches durch Glühen unter nur geringer grauer Färbung in ein kohlensaures Salz verwandelt wurde. Wenn der ursprüngliche Niederschlag in Essigsäure löslich war, so kann die Basis

nicht wohl Strontian oder Kalk sein, deren oxalsaure Verbindungen in Essigsäure nicht löslich sind, sondern ist nur die Wahl zwischen Baryt oder Magnesia. Die specielle Prüfung geschieht wie im Vorhergehenden. Die Oxalsäure in einem solchen Niederschlage kann auch speciell auf die Weise erkannt werden, dass man einen Theil von dem ungeglühten Niederschlage in der möglichst geringsten Menge verdünnter Salzsäure löst und die klare Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt — bei Vorhandensein von Oxalsäure fällt oxalsaurer Kalk nieder; oder man kocht den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in einem Porcellanpfännchen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Essigsäure in Ueberschuss und prüft dann mit Gypslösung.

Prüfung eines in Essigsäure löslichen weissen Niederschlages.

es hat keine Verkohlung stattgefunden, der Glührückstand wird aber von verdünnter Salzsäure ohne Brausen gelöst, und die Lösung wird beim Zusatz von Ammoniak abermals gefällt — man hat es höchstwahrscheinlich mit einem phosphorsauren Salze zu thun. Um dieses zu constatiren, versetzt man eine Probe von der salzsauren Lösung zunächst mit essigsaurer Ammonflüssigkeit und darauf mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd — bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht ein blassgelblichweisser Niederschlag (vgl. S. 171); oder man versetzt eine kleine Probe von der salzsauren Lösung mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon und erwärmt dann bis zum Sieden — ist Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich das Gemisch gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag (vgl. a. a. O.).

Behufs specieller Prüfung auf die basischen Bestandtheile löst man den Glührückstand in verdünnter Salzsäure und unterwirft diese Lösung portionsweise folgenden Prüfungen:

auf Baryt und Strontian: man verdünnt einen kleinen Antheil von der sauren Lösung mit Wasser und fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu — entsteht augenblicklich eine Trübung, so ist Baryt vorhanden; entsteht die Trübung erst nach einer Weile, so ist kein Baryt, aber Strontian gegenwärtig. (Diese Prüfung kann auch, wie im Vorhergehenden angegeben, unmittelbar mit der ursprünglichen sauren Flüssigkeit nach Ausfällung durch Schwefelwasserstoff, wenn solche erforderlich war, geschehen.)

auf Kalk: man verdünnt eine Probe von der Lösung mit Wasser, fügt essigsaure Kalilösung und darauf aufgelöste Oxalsäure zu — stellt sich keine Trübung ein, so ist Kalk nicht vorhanden; zeigt sich aber bald oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung, so wird diese durch Bildung von in Essigsäure unlöslichem oxalsauren Kalk veranlasst und beweist somit die Gegenwart von Kalk in dem fraglichen Niederschlage. (Diese Prüfung kann ebenfalls mit der ursprünglichen sauren Flüssigkeit nach Ausfällung durch Schwefelwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure, wenn die eine oder die andere oder beide erforderlich waren, und nach Zusatz von aufgelöstem essigsauren Alkali geschehen.)

auf Magnesia: man fügt zu einem Antheile von der Lösung Kaliflüssigkeit im Uebermaass, lässt die trübe Mischung eine Zeit lang sieden, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, süsst den im Filter zurückgebliebenen Niederschlag sorgfältig aus, löst ihn hierauf von Neuem in verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit einem Uebermaass von kohlensaurem Ammon, filtrirt abermals, wenn hierdurch eine Trübung entstanden, und prüft nun das Filtrat mit einer Auflösung von phosphorsaurem Ammon — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht ein weisser Niederschlag, gegenfalls bleibt alles klar.

e) weiss, undurchscheinend, pulverig, in verdünnter Kalilauge und Essigsäure unlöslich und bei näherer Prüfung sich doch nicht als zinkhaltig erweisend: ein solcher Niederschlag kann kaum etwas Anderes als oxalsaurer Kalk oder oxalsaurer Strontian sein. Behufs der näheren Ermittelung fällt man einen Theil der sauren durch Aufkochen von Schwe-

Prüfung eines weissen in Essigsäure unlöslichen, nicht zinkischen Niederschlages.

felwasserstoff befreiten Flüssigkeit mit Aetzammoniak, filtrirt, süsst den Niederschlag vollständig aus, trocknet, glüht und übergiesst den Glührückstand in einem Probircylinder mit verdünnter Salzsäure — war der Niederschlag ein oxalsaures Salz gewesen, so wird der Glührückstand durch Salzsäure unter Brausen gelöst, und die Lösung erleidet nun durch Ammoniak keine Fällung mehr, es sei denn, dass nebenbei auch ein phosphorsaures Salz vorhanden wäre, wie z. B. in manchen Arten von Harnsteinen. — Ausserdem können die Bestandtheile der genannten oxalsauren Salze ohne Zerstörung der Säure auch auf die Art nachgewiesen werden, dass man den Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, filtrirt, in Betreff der Aufsuchung der Säure das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und hierauf mit der Lösung eines Kalksalzes prüft, und in Betreff der Aufsuchung der Base den im Filter zurückgebliebenen Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt und die essigsaure Lösung auf Strontian mit verdünnter Schwefelsäure, auf Kalk mit Oxalsäurelösung prüft.

f) röthlichweiss oder fleischfarben: Mangan.

Erkennung von Mangan.

Der Manganniederschlag besteht aus hydratischem Schwefelmangan, welches, wie das Schwefelzink, in Kaliflüssigkeit unlöslich ist, von Essigsäure aber zersetzt und gelöst wird, und dessen Entstehen zu erkennen giebt, dass die fragliche Flüssigkeit ein Manganoxydul- oder dem entsprechendes Manganhaloidsalz enthält, deren Lösung, wenn verdünnt, fast farblos, wenn concentrirt, blassröthlich gefärbt ist. Die Farbe des Schwefelmanganniederschlages ist zwar für das Mangan charakteristisch, wird aber leicht durch geringe Spuren anderer Metalle, besonders Eisen, beeinträchtigt, und fällt dann mehr schmutzig- oder grauweiss aus. Zeigt sich daher die Farbe des durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlages von zweifelhafter Beschaffenheit, so wird man immer gut thun, die pyrochemische Manganprobe vorzunehmen. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von kohlensaurem Natron, taucht diese in die fragliche Flüssigkeit oder auch in den auf einem Filter gesammelten Niederschlag und erhitzt dann von Neuem in der äussern Flamme — die Probe färbt sich bei Gegenwart von Mangan blaugrün, durch Bildung von mangansaurem Natron; in der inneren Flamme verschwindet die Farbe, erscheint aber in der äusseren von Neuem. Oder man bringt auf Platin- oder Silberblech oder ein kleines flaches Porcellanschälchen einen Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit oder ein Pröbchen von dem Niederschlage, fügt dazu ein wenig von einer Mischung aus Salpeter und Soda und erhitzt bis zum Glühen — bei Gegenwart von Mangan tritt die eben bemerkte Färbung ein. Diese Proben werden durch die Gegenwart von Thonerde und Zink nicht beeinträchtigt, wohl ist aber dies umgekehrt der Fall. Will man daher bei Entstehung eines Schwefelmanganniederschlages gleichzeitig auch auf Thonerde und Zink prüfen, so geschieht es am besten auf die Art, dass man eine Probe von der salzsauren Lösung nach Entfernung allen Schwefelwasserstoffs mit einem Uebermaasse von Kalilösung erwärmt, wodurch alles Mangan gefällt wird, Zinkoxyd und Thonerde aber gelöst bleiben, sodann filtrirt und das Filtrat portionenweise auf Zink mittelst Schwefelwasserstoffs, auf Thonerde mittelst Salmiaklösung prüft.

g) dunkelbraun und in verdünnter Salzsäure löslich: Uran.

Erkennung von Uran.

Der Uranniederschlag besteht wesentlich aus Uranoxysulfuret, ist in einem Ueberschuss von Schwefelammonium ein wenig löslich, daher die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit anfangs schwärzlich gefärbt erscheint; beim Erwärmen setzt sich jedoch der Niederschlag völlig ab. — Die Lösung der Uranoxydsalze in Wasser oder Salzsäure ist gelb; die erstere wird durch Gallustinctur dunkelbraun, durch gelbes Blutlaugensalz braunroth gefällt; kohlensaures Kali bewirkt darin eine gelbe Fällung von Uranoxydkali, welches in einem Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöslich ist; wird die alkalische Lösung von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt und zu dem Filtrat Aetzkaliflüssigkeit zugesetzt, so entsteht abermals ein gelber Niederschlag. Die Unlöslichkeit des Uranoxyds in kaustischem Kali giebt ein Mittel an die Hand, Thonerde und Zinkoxyd, wenn sie gleichzeitig

vorhanden sind, zu erkennen. Vorhandenes Mangan kann am schnellsten auf pyrochemischen Wege erkannt werden.

h) schwarz und durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzbar und löslich: Eisen.

Der Niederschlag ist hydratisches Schwefeleisen und durch seine Leichtlöslichkeit in verdünnter Salzsäure wesentlich von den ähnlichen Niederschlägen unterschieden, welche durch Schwefelammonium in Nickel- und Kobaltlösungen veranlasst werden. Als weitere controlirende Reagentien dienen gelbes und rothes Blutlaugensalz, insofern nämlich das Eisen in einer Lösung entweder als Oxydul oder als Oxyd oder in beiden Formen zugleich enthalten sein kann (vgl. S. 614). Die Empfindlichkeit des Schwefelammoniums gegen Eisen ist übrigens ausserordentlich gross, daher auch die durch Schwefelammonium in Auflösungen von Zink- und Thonerdesalzen und ebenso auch von Mangansalzen hervorgebrachten Niederschläge durch die kleinste Quantität mit anwesenden Eisens mehr oder weniger missfarbig werden. Erkennung von Eisen.

Will man in solchem Falle derartige geringfügige Spuren von Eisen beseitigen, so setzt man zu der überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit eine geringe Menge chlorsaures Kali zu, kocht, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrnehmbar, fällt dann mit einem Ueberschusse von Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat ist nun vollständig eisenfrei, doch ist gleichzeitig mit dem Eisen auch die Thonerde niedergefallen. Zinkoxyd und Mangan, letzteres, wenn hinreichend Salmiak vorhanden, sind aber in der Flüssigkeit verblieben und werden nun beim Zugeben von Schwefelammonium das erstere an dem rein weissen, das letztere an dem röthlich-weissen Niederschlage erkannt, wofern nämlich nichts von den nachfolgenden Metallen (Nickel und Kobalt) vorhanden ist. Um in dem durch Aetzammoniak erzeugten eisenhaltigen Niederschlage die Thonerde zu erkennen, kocht man denselben mit etwas verdünnter Kalilauge, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und fügt dann Ammoniak zu. (Bei allen diesen Operationen darf man übrigens niemals ausser Acht lassen, dass bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen Thonerde und Eisenoxyd durch Alkalien nicht gefällt werden, nur das Eisen wird auch unter solchen Verhältnissen durch Schwefelammonium niedergeschlagen.)

i) schwarz und durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzbar, daher nicht löslich. Dies weist auf Nickel oder Kobalt oder auch beide zugleich hin.

Der Niederschlag ist Schwefelnickel, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden, wofern eine Ausfällung nothwendig war, eine grüne Farbe besitzt, durch Ammoniak im Uebermaasse violett blau wird und Aetzkali in dieser Lösung einen apfelgrünen Niederschlag hervorruft. Galläpfeltinctur fällt die saure Nickellösung nicht, gelbes Blutlaugensalz bringt einen weisslich-grünen Niederschlag hervor. — Der Niederschlag ist Schwefelkobalt, wenn die ursprüngliche, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare oder ausgefällte Lösung blassroth gefärbt ist, Aetzammoniak darin einen bläulichen Niederschlag hervorruft, welcher durch ein Uebermaass desselben Fällungsmittels zu einer bräunlich-röthlichen Flüssigkeit gelöst wird. Eine auf dem Platindraht befindliche Boraxperle in die Kobaltlösung getaucht und dann wieder umgeschmolzen, erscheint blau. Diese letzte Probe gestattet es, auch bei Vorhandensein von Nickel das Kobalt zu erkennen. Soll aber bei Vorhandensein von Kobalt das Nickel nachgewiesen werden, so muss man, wie S. 665 angegeben, verfahren. Nickel und Kobalt.

---

In einem durch die vereinigte Wirkung des Schwefelwasserstoffs und Ammoniaks erhaltenen Niederschlage, welcher in verdünnter Salzsäure nicht vollständig löslich ist, können, wenn der fragliche Körper ein gemengter war, ausser Kobalt und Nickel natürlicherweise auch solche Niederschläge enthalten sein, welche von der verdünnten Salzsäure gelöst werden. Um dieses zu ermitteln, stellt

Prüfung eines gemengten schwarzen Niederschlages.

man eine angemessene Menge von dem Niederschlage dar, sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn wiederholt mit Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Digerirkölbchen ein. Man fügt dann etwas reine Chlorwasserstoffsäure zu und digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten (Schwefelkobalt oder Schwefelnickel oder beide zugleich) und spült letzteres gut aus. Erscheint das Filtrat farblos, so kann es nicht wohl Chrom- oder Uranoxyd enthalten, gegenfalls erscheint es im ersteren Falle grün, im zweiten gelb. Auf Eisengehalt kann es unmittelbar mittelst rothen Blutlaugensalzes, auf Mangan auf trockenem Wege geprüft werden (vgl. S. 866). Um Zink und Thonerde zu ermitteln, müssen die beiden letzten Metalle, wenn sie vorhanden sind, zunächst fortgeschafft werden. Man versetzt zu diesem Zwecke die überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthaltende Lösung mit etwas chlorsaurem Kali und kocht, bis alles freie Chlor entwichen, fügt dann Aetzkaliflüssigkeit bis zur starken alkalischen Reaction hinzu, erwärmt etwas und filtrirt. Das Filtrat wird nun mittelst Schwefelammoniums auf Zink, mittelst Chlorammoniums auf Thonerde geprüft. Das erstere Reagens bewirkt nämlich, wenn Zink vorhanden, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, das zweite fällt Thonerdehydrat nieder, indem durch Wechselwirkung zwischen dem Kali und dem Chlorammonium Chlorkalium und Ammon entstehen, welche beide die Thonerde nicht zu lösen vermögen. — Der von der Salzsäure nicht gelöste Antheil von dem schwarzen Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf die vorerwähnte Weise auf Nickel und Kobalt geprüft.

## VI. Prüfung mit kohlensaurem Ammon.

Kohlensaures Ammon als Reagens.

Dieses Reagens wird gewonnen, indem man eine Auflösung des gewöhnlichen (anderthalb-) kohlensauren Ammons in 8 Th. Wasser mit, dem Gewichte nach, ebensoviel Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, als festes Salz zur Lösung angewendet worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruche nach Ammoniak, beim Erhitzen auf Platinblech vollständig flüchtig, nach Sättigung mit verdünnter Essigsäure (concentrirtem Essig) durch Baryt- und Silberlösung und auch nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar. Die Anwendung geschieht folgendermaassen:

§ 14. Von der Lösung des fraglichen Körpers oder der ursprünglich flüssigen Substanz, welche entweder durch successiven Zusatz von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht afficirt wird, oder von dem durch irgend eines von den genannten Reagentien hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirt worden, wird eine Probe mit etwas von dem Reagens versetzt. Zeigt sich bald und auch beim Erwärmen keine Veränderung, so enthält die Flüssigkeit keine von den Verbindungen, welche durch kohlensaures Ammon zersetzt werden, wohin, unter den gegebenen Verhältnissen, die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze gehören. Ist aber eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag entstanden, so deutet es auf das Vorhandensein des einen oder des anderen oder mehrerer dieser Körper hin. Behufs specieller Prüfung verfährt man folgendermaassen:

a) Die Lösung des fraglichen Körpers hat bei successiver Prüfung mit Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Reaction wahrnehmen lassen.

Man versetzt eine Probe von der mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit mit Gypslösung:

es entsteht sogleich eine weisse Trübung — Baryt (vgl. S. 553);

es entsteht erst nach einer Weile eine weisse Trübung, welche allmälig zunimmt — Strontian (vgl. a. a. O.);

es entsteht weder bald, noch nach längerer Zeit eine Trübung — Abwesenheit von Baryt und Strontian, folglich Anwesenheit von Kalk, wie leicht durch weitere Prüfung eines anderen Antheils der fraglichen Lösung mit aufgelöstem oxalsauren Ammon constatirt werden kann (vgl. S. 564).

Diese letztere Probe ist jedoch nicht unmittelbar ausführbar, wenn die vorangegangenen Prüfungen die Gegenwart von Baryt oder Strontian ergeben haben, da auch diese, besonders aber letzterer, durch Oxalsäure gefällt werden. Man muss, wenn ein solcher Fall vorliegt, zu einer Portion von der Lösung, welche man vorher erwärmt, verdünnte Schwefelsäure zusetzen, bis eine abfiltrirte Probe durch ferneren Zusatz von dieser nicht mehr getrübt wird, hierauf das Ganze filtriren, dann zunächst aufgelöstes essigsaures Natron und endlich oxalsaures Ammon zufügen — bei Anwesenheit von Kalk entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung.

Erkennung von Baryt und Strontian.

Soll bei Anwesenheit von Baryt auch Strontian aufgesucht werden, so geschieht dies am raschesten auf die Weise, dass man eine Probe von der fraglichen Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volum höchst rectificirten Weingeistes, darauf mit Kieselfluorwasserstoffsäure in hinreichender Menge versetzt, dann filtrirt und zu dem Filtrate nun, sofern es bei einer nochmaligen Prüfung mit Kieselfluorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird (und die Abwesenheit von Kalk vorausgesetzt), verdünnte Schwefelsäure zufügt — bei Anwesenheit von Strontian entsteht nach kurzer Weile eine weisse Trübung. Hat sich aber bei der vorangegangenen Prüfung die Anwesenheit von Kalk ergeben, so muss vor der Vornahme der zuletzt erwähnten Prüfung der Weingeist abgedunstet und auch anstatt Schwefelsäure Gypslösung benutzt werden. — Ein anderes Verfahren, um Strontian neben Baryt zu erkennen, besteht darin, dass man den durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dem möglicherweise schwefelsaurer Strontian beigemischt sein kann, 10 Minuten lang mit einer Lösung, worin auf 1 Th. kohlensaures $\frac{1}{3}$ Th. schwefelsaures Kali enthalten, kocht, dann filtrirt, den Rückstand im Filter gut auswäscht, dann mit verdünnter Salzsäure, welche entstandenen kohlensauren Strontian auflöst, behandelt und die gewonnene salzsaure Flüssigkeit mit Gypslösung prüft. Man kann auch die salzsaure Lösung verdunsten, den Rückstand mit Weingeist aufnehmen und diesen hierauf anzünden — bei Anwesenheit von Chlorstrontium ist die Weingeistflamme carminroth gefärbt.

b) Es liegt eine Lösung vor, worauf Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium oder auch nur das eine oder das andere von diesen Reagentien reagiren, und welche, nachdem sie successiv mit diesen Reagentien behandelt und von den dadurch abgeschiedenen Stoffen abfiltrirt worden ist, durch kohlensaures Ammon nochmals getrübt wird.

Behufs specieller Prüfung wird eine ausreichende Menge von der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammon ausgefällt, der Niederschlag nach gelindem Erwärmen in einem Filter gesammelt, gut ausgesüsst, dann, nachdem das Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflache in ein Kölbchen oder einen Reagircylinder zurückgebracht, die Mischung erwärmt und durch tropfenweisen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure der Niederschlag wieder gelöst. Mit dieser Lösung kann nun, wie unter a) angegeben, verfahren werden. Oder man lässt die salzsaure Lösung eintrocknen und zieht den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist aus, wodurch Chlorcalcium und Chlorstrontium aufgenommen werden, Chlorbaryum aber zum grössten Theile zurückbleibt. Aus dem weingeistigen Filtrate wird die geringe Menge aufgenommenen Baryts mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure ausgefällt; die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanschälchen verdunstet, der Rückstand mit Salpetersäure übergossen, abermals verdunstet und dieses nochmals wiederholt, bis alles in salpetersaures Salz übergeführt worden ist, welches letztere endlich mit stärkstem Weingeist ausgezogen wird, wobei der salpetersaure Kalk gelöst, der salpetersaure Strontian aber ungelöst zurückbleibt.

## VII. Prüfung mit phosphorsaurem Ammon.

Phosphorsaures Ammon als Reagens.

Man bereitet dieses Reagens unmittelbar, indem man flüssige reine Phosphorsäure mit Aetzammoniak in Uebermaass versetzt, das Ganze hierauf erwärmt und filtrirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwach nach Ammoniak riecht, durch Silberoxydlösung blassgelb, durch Barytlösung weiss gefällt wird. Der eine wie der andere Niederschlag müssen in verdünnter reiner Salpetersäure löslich sein.

Erkennung von Magnesia.

§ 15. Von der fraglichen Lösung, welche durch successiven Zusatz von Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammon nicht verändert, oder von den dadurch bewirkten Niederschlägen vollständig getrennt worden, wird eine kleine Probe, welche aber jedenfalls freies Ammoniak enthalten muss, mit obigem Reagens versetzt, und die Mischung mit einem Glasstabe wohl umgerührt — findet auch nach einiger Zeit weder Trübung noch Fällung statt, so ist kein Magnesiasalz vorhanden, gegenfalls entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia (AmO 2MgO, $PO^5$ + 12HO). Wird dieser Niederschlag mit Salzsäure aufgenommen, darauf Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction zugefügt und die Mischung heftig geschüttelt, so tritt von Neuem Fällung ein.

Bei Anwesenheit von Lithion, wovon in neuerer Zeit mehrere Verbindungen als Arzneimittel officinell geworden (vgl. S. 548), kann der durch phosphorsaures Ammon erzeugte Niederschlag auch phosphorsaures Lithion (3LiO, c$PO^5$ + Aq.) sein oder enthalten, besonders wenn nur allmälig und erst beim Erwärmen reichlich eingetreten, daher eine nähere Prüfung nach dieser Richtung nothwendig. Zu diesem Behufe giebt man den Niederschlag in ein kleines Filter, süsst mit wenigem Wasser aus, giebt dann etwas erwärmte verdünnte Salzsäure auf das Filter und lässt das saure Filtrat in ein flaches Porcellanschälchen abfliessen. Man lässt bis nahe zur Trockene verdunsten, giebt etwas Weingeist auf den Rückstand, zündet diesen an und rührt mit einem Glasstäbchen um — eine purpurrothe Färbung der Flamme giebt unzweideutig die Anwesenheit von Lithion zu erkennen.

Wenn eine Flüssigkeit vorliegt, welche sich bei vorangegangener Prüfung als thonerdehaltig ergeben, so kann von letzterer, in Folge angewandten bedeutenden Uebermaasses an Aetzammoniak, soviel darin zurückgeblieben sein, dass bei der Prüfung mit phosphorsaurem Ammoniak ein geringer flockiger Niederschlag sich zeigt, welcher nicht phosphorsaure Ammon-Magnesia, sondern phosphorsaure Thonerde ist, die in ammoniakalischen Flüssigkeiten weit weniger löslich ist als Thonerdehydrat. Um diess zu constatiren, sammelt man diesen flockigen Niederschlag (phosphorsaure Ammon-Magnesia ist immer krystallinisch) in einem Filter, süsst aus, bringt dann mittelst der Spritzflasche in das Reagensglas zurück und fügt tropfenweise Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit zu — der Thonerdeniederschlag wird gelöst, der Magnesianiederschlag nicht.

## VIII. Prüfung auf Alkalien.

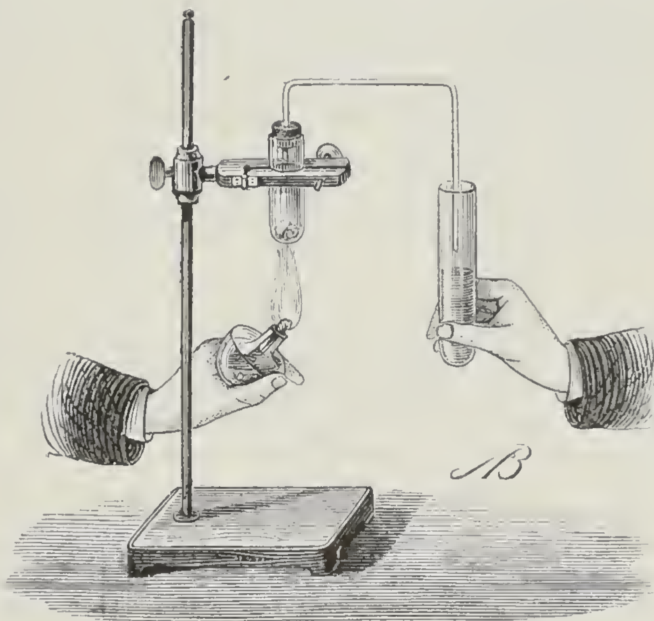
§ 16. Eine Flüssigkeit oder Lösung, welche durch die verschiedenen in den vorhergehenden Abschnitten genannten und in der angegebenen Reihenfolge angewandten allgemeinen Reagentien ohne Erfolg geprüft worden, kann von basischen Substanzen nur noch das eine oder das andere, oder mehrere von den Alkalien im engeren Sinne, nämlich Ammon, Kali, Natron, Lithion (vgl. S. 839) enthalten. Um dieses zu ermitteln, werden folgende Prüfungen angestellt:

### a) Prüfung auf Ammon.

Liegt die fragliche Substanz in fester Form vor, so mengt man etwas davon mit einem Uebermaass von Natronkalk, schüttet das Gemeng in einen Probircylinder, fügt etwas Wasser zu und erwärmt — die Anwesenheit von Ammon giebt sich durch den Geruch, durch die Entstehung weisser Nebel, wenn man einen mit nicht rauchender Salzsäure benetzten Glasstab nahe an die Mündung des Cylinders hält, zu erkennen: endlich kann unter solchen Umständen das Ammon auch erkannt werden, indem man einen benässten Streifen rothen Lackmuspapiers etwas in die Mündung des Cylinders taucht, mit der Vorsicht, die Wände nicht zu berühren — bei Anwesenheit von Ammon färbt sich das Papier blau. Erkennung von Ammon.

Liegt die fragliche Substanz in Auflösung vor, so giebt man etwas Natronkalk oder auch ein Stückchen geschmolzenen Aetzkalis in einen Probircylinder, giebt darauf etwas von der Flüssigkeit hinzu und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden.

Fig. 165.



Den einen und den anderen Versuch kann man auch in dem Apparat (Fig. 165) vornehmen, das Dampfausführungsrohr aber unmittelbar über der Oberfläche der in dem kleinen Recipienten enthaltenen Flüssigkeit ausmünden lassen. Letztere ist eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche kein Uebermaass an Salpetersäure enthält. Die geringste Menge auftretenden Ammoniakgases ruft sogleich in der oberen Flüssigkeitsschicht eine grauschwarze Zone hervor (vgl. ausserdem § 40. S. 63 ferner § 182. S. 387).

### b) Prüfung auf Kali.

Hat sich durch die vorgängigen Prüfungen ergeben, dass der zu prüfende Körper von basischen Stoffen nur Kali, Natron oder Lithion enthalten kann, so wird ein Theil davon in 8—10 Th. Wasser gelöst, oder, wenn der zu prüfende Körper eine Flüssigkeit ist, man verdampft etwas davon zur Trockne, löst dann den Rückstand in 8—10 Th. Wasser auf, neutralisirt mit Salzsäure, falls die Lösung alkalisch reagiren sollte, und prüft endlich einzelne Portionen mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron und mit Platinchloridlösung — bei Anwesenheit von Kali entsteht durch ersteres Reagens bald oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (saures weinsaures Kali), durch das zweite ein gelber Niederschlag (Kalium-Platinchlorid). Erkennung von Kali.

War der auf Kali zu prüfende Körper als ammonhaltig, aber sonst frei von anderweitigen basischen Substanzen (Natron und Lithion ausgenommen) erkannt worden, so muss, bevor man die soeben beschriebenen Prüfungen auf Kali vornimmt, das Ammon fortgeschafft werden. Um dieses auszuführen, giebt man etwas von der Lösung in eine Schaale, erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und fügt währenddem reines kohlensaures Natron in kleinen Portionen so lange hinzu, als noch ammoniakalische Dämpfe durch den Geruch wahrgenommen werden können. Man dampft zur Trockene ein und verfährt mit dem Rückstande wie im Vorhergehenden.

Enthält der fragliche Körper irgend etwas durch Chlorwasserstoffsäure Fällbares (Schwefel, Schwefelmetalle, Kiesel- oder Antimonsäure, Quecksilberoxydul, Silber- und Bleioxyd), so wird dessen Lösung zunächst durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt und das Filtrat darauf mit kohlensaurem Natron geprüft. Bringt auch letzteres Reagens einen Niederschlag hervor, so muss davon zu der kochenden fraglichen Lösung ebenfalls im Uebermaass zugefügt werden. Man filtrirt hierauf und verfährt mit dem Filtrate wie im Vorhergehenden.

### c) Prüfung auf Natron und Lithion.

Erkennung von Natron und Lithion.

Hat sich durch die vorhergehenden Prüfungen die Abwesenheit jeder Basis, Natron und Lithion ausgenommen, ergeben, und es geht aus Allem hervor, dass ein anorganischer basischer Körper vorhanden sein muss, so kann dieser nun allerdings (abgesehen von den selteneren anorganischen basischen Körpern, welche hier nicht in Betracht genommen worden sind) nicht wohl etwas anderes als Natron sein, für welches wir als sicheres positives Reagens unter den angegebenen Verhältnissen nur die Löthrohrflamme haben (vgl. S. 839), welche Reaction durch die Anwesenheit von Kali und ebenso auch nicht durch die Anwesenheit von Ammon, welches in der Glühhitze entweicht, beeinträchtigt wird.

Enthält jedoch der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures Ammon fällbare Substanzen, so müssen diese behufs der nachträglichen Prüfung auf Natron, wenn eine solche wünschenswerth, zuvor entfernt, die zuletzt resultirende Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand in einem kleinen Tiegel von Eisenblech allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt werden. Der Glührückstand wird, wenn eine Verkohlung stattgefunden, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, eingetrocknet und mit einem kleinen Theile von diesem Reste nun die Löthrohrprobe vorgenommen. Den übrigen Rest übergiesst man in einem Platinschälchen mit etwas Schwefelsäure und erhitzt abermals bis zum Glühen, um alle etwa vorhandenen flüchtigen Säuren auszutreiben. Man nimmt dann mit Wasser auf, filtrirt, versetzt mit einem Uebermaasse von essigsaurem Baryt, filtrirt abermals, lässt verdunsten, erhitzt zuletzt bis zum Glühen, nimmt von Neuem mit Wasser auf, filtrirt und verdunstet. In dem Rückstande sind das vorhanden gewesene Kali, Natron, Lithion einzeln oder zugleich in Form von kohlensauren Salzen enthalten. Mittelst des Löthrohrs kann man sich leicht von der Gegenwart des Natrons oder des Kalis, wenn ersteres nicht vorhanden, überzeugen, oder im entgegengesetzten Falle die Probe mit Platinchlorid anstellen, nachdem man vorher mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hat. — Lithion färbt die Löthrohrflamme carminroth, doch auch die Lithionfärbung wird von der Natronfärbung verdeckt, wenn letzteres gleichzeitig vorhanden ist; man muss daher in solchem Falle, um die Lithionfärbung zu erkennen, die Flamme durch blaues Glas betrachten, oder man löst den alkalischen Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure, macht die saure Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Aetznatronlauge alkalisch und giebt dann von einer Lösung von phosphorsaurem Natron hinzu (vgl. S. 548 u. 870).

## Aufsuchung der sauren Bestandtheile (Säuren) oder deren Stellvertreter.

### IX. Prüfung auf organische Säuren.

Prüfung auf Säuren.

§ 17. Wenn die Art der vorhandenen Säure sich bei der Prüfung durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff nicht ergiebt, diese also keine Kohlensäure, schwefelige, unterschwefelige und Unterschwefelsäure, keine chlorige, Chlor-, Iod- und Bromsäure —, keine Kieselsäure, keine Sulfosäure, endlich auch keine Säure des Mangans, Chroms, Arsens und

Antimons ist, der fragliche, in Wasser lösliche Körper auch kein Schwefel- und Cyanmetall enthält, so suche man zunächst zu ermitteln, ob die vorhandene Säure eine anorganische oder organische ist. Zu diesem Ende wird eine Probe von der Lösung des fraglichen Körpers, wofern sie sauer reagirt oder durch kohlensaures Natron eine Fällung erleidet, mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, oder so lange, als dadurch eine Fällung veranlasst wird, versetzt und erwärmt; die Mischung, wenn sie trübe geworden, wird filtrirt, das Filtrat in einem dünnwandigen Porcellanschälchen eingetrocknet, und der Rückstand allmälig bis zum Glühen erhitzt — findet eine Schwärzung statt, so war eine organische Säure verhanden*), gegenfalls hat man es nur mit einem anorganischen oder einem oxalsauren Salze zu thun. Zur Ermittelung der Säure dieses Salzes verfährt man folgendermaassen, wobei man natürlicherweise nicht ausser Acht lässt, dass durch die Gegenwart gewisser Basen, deren Anwesenheit im Verlauf der vorhergehenden Prüfung ermittelt worden ist, das Vorhandensein gewisser Säuren schon von vornherein ausgeschlossen, eine Prüfung darauf daher überflüssig ist. Wo man z. B. Baryt, Strontian oder Bleioxyd gefunden hat, kann von Schwefelsäure, und wenn die Flüssigkeit neutral war, ebenso von Phosphorsäure, Oxalsäure, Citron- und Weinsäure nicht wohl die Rede sein. Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen.

*) Die gleiche Folgerung ergiebt sich auch, wenn zwar keine Schwärzung, aber gegen Ende des Versuchs ein plötzliches Verglimmen (Verpuffung) sich einstellt. Dies weist bei vorgängig erkannter Anwesenheit von Chlor-, Brom- oder Iodsäure ebenfalls auf die Gegenwart einer organischen Säure hin. Hatte sich aber keine der genannten Säuren ergeben, so kann die Erscheinung nur von der gleichzeitigen Anwesenheit von Salpetersäure herrühren (vgl. § 20).

Es hat weder Schwärzung, noch Verglimmen stattgefunden.

### X. Prüfung mit salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum.

Beide Baryumsalze werden als Reagens nur in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Zwecke durch Auflösen von 1 Th. des ersteren Salzes in 12, des letztern in 16 Th. Wasser bereitet wird. Diese Flüssigkeit ist neutral und wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt. Vor Anwendung des Reagens selbst hat man zu berücksichtigen, ob der fragliche Körper irgendwelche durch Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, oder durch kohlensaures Natron vor oder auch nach der vorgängigen Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure fällbare Substanzen enthält oder nicht. Ist letzteres der Fall, so kann die nachstehende Prüfung unmittelbar vorgenommen werden. Findet aber das erstere statt, so wird die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgefällt, sodann erforderlichenfalls mit kohlensaurem Natron in der Siedehitze behandelt, darauf filtrirt und mit dem Filtrate die nachstehende Prüfung ausgeführt. Salpetersaurer Baryt als Reagens.

§ 18. Eine Probe von der concentrirten Lösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie neutral, unmittelbar, oder nach vorgängiger Neutralisation mit Aetzammoniak, wenn sie sauer, mit Salpetersäure oder Salzsäure, wenn sie alkalisch reagirt, mit dem genannten Reagens geprüft. Findet hierbei keine Trübung statt, weder sogleich noch nach einiger Zeit, so ist keine der noch unbekannten anorganischen Säuren vorhanden, deren neutralisirte Lösung Baryumsalz zerlegt, nämlich Schwefelsäure, Phosphorsäure,

Oxalsäure und Borsäure. Eine weisse Trübung dagegen deutet auf die eine oder die andere, oder mehrere der genannten Säuren.

Erkennung von Schwefelsäure,

Schwefelsäure. Eine sehr kleine Probe von der Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, reine Salz- oder Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugefügt und darauf von dem aufgelösten Baryumsalz zugesetzt — entsteht eine Trübung, so ist Schwefelsäure vorhanden, gegenfalls fehlt dieselbe. Diese Prüfung auf Schwefelsäure kann übrigens in allen Fällen mit der ursprünglichen Flüssigkeit unmittelbar vorgenommen werden, wofern nur dieselbe beim Ansäuern keine Trübung erleidet. Wäre aber dieses Letztere der Fall, so müsste die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, erwärmt und von dem entstandenen Niederschlage klar abfiltrirt werden.

Der Schwefelsäure ähnlich verhalten sich gegen Auflösungen von Baryumsalzen Selensäure und Kieselfluorwasserstoffsäure; sie veranlassen ebenfalls die Entstehung von in freier Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Niederschlägen (selensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum), was unter Umständen, obwohl allerdings sehr selten, zu einem Irrthum führen könnte.

Der selensaure Baryt wird durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zersetzt und verschwindet unter Auftreten von Chlor, welches entweicht, und von selenigsaurem Baryt, welcher von der übrigen Salzsäure gelöst wird. Schwefelwasserstoffwasser veranlasst nun in der Flüssigkeit einen röthlichgelben Niederschlag (Selen mit Schwefel gemengt), welcher durch Ammoniak nicht aufgenommen wird (Unterschied von Schwefelarsen). Aehnlich wirken schwefelige Säure und Zinnchlorürlösung, wenn sie der salzsauren Abkochung zugesetzt werden. Auch treten dieselben Reactionen ein, wenn etwas von der ursprünglichen Flüssigkeit mit Salzsäure gekocht und dann nachträglich mit den genannten Reagentien geprüft wird.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt keinen Niederschlag, wenn anstatt mit der Lösung eines Baryumsalzes mit der Lösung eines Strontiumsalzes die Prüfung ausgeführt wird, was aber in Bezug auf Schwefelsäure in vorliegendem Falle gleichgültig ist. Auch ist der Kieselfluorbaryumniederschlag daran erkenntlich, dass er, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wie alle Kieselfluormetalle, Fluorwasserstoff- und Kieselfluorgas ausgiebt, welche an der Luft starke Nebel bilden und das Glas ätzen, wenn der Versuch in einem mit Glas bedeckten Platingefässe vorgenommen wird.

Phosphorsäure,

Phosphorsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird durch einige Tropfen Aetzammoniak alkalisch gemacht, darauf von einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Auflösung von salpetersaurer Magnesia zugefügt — eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag (phosphorsaure Ammon-Magnesia) giebt, bei Abwesenheit von Arsensäure, die Gegenwart von Phosphorsäure zu erkennen. — Erleidet die fragliche Flüssigkeit durch den vorgängigen nothwendigen Zusatz von Ammoniak eine Trübung, so ist die Prüfung in dieser Weise natürlich unausführbar. Man muss in solchem Falle verfahren, wie eingangs angegeben, d. h. die fragliche Lösung mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss kochen, filtriren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern, hierauf mit Aetzammoniak wiederum alkalisch machen und nun mit der Magnesialösung prüfen; oder besser noch, man stellt die Molybdänprobe an, indem man einige Tropfen von der fraglichen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, die Mischung erhitzt und hierauf von einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon zufügt — die Anwesenheit von Phosphorsäure giebt sich durch eine gelbe Färbung und einen bald darauf eintretenden ähnlichen Niederschlag unzweifelhaft (bei Abwesenheit von Arsensäure) zu erkennen, oder endlich, man sondert den durch Ammoniak erzeugten und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder gelösten Niederschlag ab und untersucht ihn für sich auf Phosphorsäure (vgl. S. 171). — Neuerdings hat W. Knop auf das essigsaure Uranoxyd aufmerksam gemacht, als auf ein Reagens für Phosphorsäure, welches alle Vortheile der ammoniakalischen Magnesialösung und des molybdänsauren Ammons verbindet, indem es aus jedweder sauren, zuvor durch Schwefelwasserstoff behandelten, darauf mit einem Ueberschuss von essigsaurem Ammon und von Essigsäure versetzten und erwärmten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit alle Phosphorsäure in Gestalt einer gelblichweissen ammonhaltigen Verbindung ($NH^4O\,2Ur^2O^3 + PO^5 + Aq.$) niederschlägt, welche beim Glühen $2Ur^2O^3, PO^5$ hinterlässt, dessen Phosphorsäuregehalt 20%, also $^1/_5$ des ganzen Gewichts des Glührückstandes beträgt. Das Reagens selbst stellt

man sich am besten dar durch Auflösen des mittelst Ammoniaks in Uranoxydlösung gewonnenen Niederschlages (Uranoxyd-Ammon) in concentrirtem Essig. Man kann aber auch eine salzsaure Lösung anwenden; man versetzt in solchem Falle die zu prüfende salzsaure Flüssigkeit zunächst mit einem Uebermaasse von flüssigem essigsauren Ammon, dann mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit dem Reagens.

Oxalsäure. Eine kleine Probe von der Flüssigkeit wird, wenn sie sauer ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, wenn neutral oder alkalisch, mit verdünnter Essigsäure versetzt und endlich eine geringe Menge aufgelösten essigsauren Kalks zugefügt — eine weisse Trübung verräth das Vorhandensein von Oxalsäure. Oxalsäure

Borsäure. Man lässt auf einem Platinblech etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, giebt zu dem Rückstande einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, rührt mit dem Glasstabe um, giebt darauf Weingeist zu und zündet diesen an — bei Vorhandensein von Borsäure erscheint die Flamme des Weingeistes grün gefärbt, besonders am Saume und kurz vor dem Verlöschen. Diese Probe kann auch unmittelbar mit dem festen Körper ausgeführt werden, wofern derselbe nur kein Kupfer enthält. und Borsäure.

---

Wenn bei der oben beschriebenen allgemeinen Prüfung einer neutralen Lösung mit salpetersaurem Baryt ein Niederschlag entstand, so kann auch unmittelbar, behufs weiterer Prüfung, zu der trüben Flüssigkeit verdünnte Salpetersäure zugefügt werden — verschwindet die Trübung, so ist Schwefelsäure nicht vorhanden; verschwindet sie nicht, oder wenigstens doch nicht vollständig, so ist Schwefelsäure (und möglicherweise Selensäure) anwesend. Prüfung eines durch salpetersauren Baryt erzeugten Niederschlages.

Man kann nun hierauf die saure Flüssigkeit von dem zurückgebliebenen Niederschlage abfiltriren und das saure Filtrat von Neuem mit Ammoniak neutralisiren — bleibt alles klar, so kann nicht wohl eine erhebliche Menge von Phosphorsäure oder Oxalsäure nebenbei vorhanden gewesen sein, weil sonst der durch die freie Salpetersäure in Auflösung übergeführte phosphorsaure und oxalsaure Baryt beim Abstumpfen der freien Säure von Neuem zum Vorschein gekommen sein würde. Mit dem borsauren Niederschlage ist dies nicht so ganz gewiss, weil der borsaure Baryt in dem entstandenen Ammonsalze ziemlich reichlich löslich ist, daher auch beim Zusatze von Ammoniak zu der sauren Flüssigkeit gar nicht wieder zum Vorscheine kommt, wenn nicht besonders wenig freie Säure vorhanden gewesen war.

Der durch Ammoniak wieder erzeugte Barytniederschlag kann nun leicht weiter auf Phosphorsäure und Oxalsäure untersucht werden. Man sammelt denselben in ein Filter, süsst ihn mit Wasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glasstabe, spült den Niederschlag mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, fügt etwas Schwefelsäure zu, schüttelt tüchtig und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit portionenweise auf Phosphorsäure durch unmittelbare Zufügung von einer ammoniakalischen Magnesiasalzlösung, — auf Oxalsäure mittelst einer Gypslösung nach vorgängiger Ansäuerung durch Essigsäure geprüft.

## XI. Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird als Reagens in Form von wässeriger Lösung angewandt, welche zu diesem Behufe durch Auflösen von 1 Th. krystallisirtem Salze in 50 Th. destillirten Wassers bereitet wird. Es ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, die auch bei grösster Verdünnung durch Chlorwasserstoffsäure eine weisse Trübung erleidet, welche beim Zusatz von Salmiakgeist sehr schnell wieder verschwindet, nicht aber durch Salpetersäure.

Salpetersaures Silberoxyd als Reagens.

§ 19. Behufs der Vornahme der Prüfung wird eine Probe von der ursprünglichen Flüssigheit oder Auflösung, falls dieselbe nicht schon an und für sich sauer reagirt, mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert (sollte hierbei irgend welche Trübung eintreten, so muss die Mischung zunächst wieder klar filtrirt und etwa entwickelter Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben werden) und darauf etwas Weniges von der salpetersauren Silberoxydflüssigkeit zugesetzt werden — tritt keine Fällung ein, so gehört der fragliche Körper nicht zu denen, welche bei vorwaltender Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Silberlösung gefällt werden (Chlor-, Brom- und Iodmetalle oder Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff). Entsteht jedoch eine weisse Trübung (Chlor-, Brom- oder Iodsilber, letzteres hat einen Stich ins Gelbliche), so müssen zur näheren Ausmittelung nachstehende specielle Prüfungen vorgenommen werden.

Erkennung von Chlor,

Chlor. Zu der durch Silberlösung getrübten Probe wird Aetzammoniak bis zur stark alkalischen Reaction tropfenweis zugefügt — verschwindet hierbei die Trübung leicht und vollständig, so hat man es sehr wahrscheinlich mit einer Chlorverbindung zu thun. — Hierbei ist aber zu bemerken, dass, wenn bei der Aufsuchung des basischen Bestandtheils als solchen, ein Körper aufgefunden worden, welcher durch Ammoniak niedergeschlagen wird (z. B. Thonerde, Blei, Wismuth, Quecksilber, Eisen, Mangan), derselbe vor Anstellung der eben beschriebenen Prüfung entfernt werden muss. Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure sauer gemacht, Silberlösung zugefügt u. s. w. Oder man sammelt den durch Silberlösung in der sauren Flüssigkeit erzeugten Niederschlag in einem Filter, süsst ihn durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser gut aus, durchsticht dann das Filter, spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche (Fig. 163) in ein Kölbchen ein und prüft nun durch allmäligen Zusatz von Salmiakgeist dessen Löslichkeit in diesem Reagens. — Bromsilber bedarf zur Lösung viel Salmiakgeist, Jodsilber ist fast gänzlich unlöslich.

Iod

Iod. Ist bei dem vorhergehenden Versuche durch ein Uebermaass an Ammoniak der Niederschlag nicht verschwunden, so hat man es wahrscheinlich mit einer Jodverbindung zu thun, wovon man sich noch ganz speciell folgendermaassen überzeugen kann. Man setzt zu einer kleinen Probe von der Lösung etwas frischbereiteten Stärkekleister, darauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und endlich tropfenweise gutes Chlorwasser zu — das Vorhandensein eines Iodmetalls giebt sich durch Blauwerden der Mischung zu erkennen (vgl. S. 155). Oder man sammelt den durch Salmiakgeist nicht aufgenommenen Niederschlag in einem Filter, süsst aus, spült dann, nachdem das Filter durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Kölbchen ein, lässt absetzen, giesst ab, giebt auf den Rückstand gutes Chlorwasser und schüttelt tüchtig — die Flüssigkeit färbt sich durch ausgeschiedenes Iod bräunlich und giebt dann beim Zusatze von Chloroform solches an letzteres ab.

und Brom.

Brom. Bei Abwesenheit von Iod erkennt man das Vorhandensein eines Brommetalls dadurch, dass man zu etwas von der concentrirten wässerigen Lösung des fraglichen Körpers gutes Chlorwasser und dann Aether zufügt — war eine Bromverbindung vorhanden, so wurde durch Chlor das Brom frei gemacht und letzteres vom Aether aufgenommen, welcher nun als eine gelb gefärbte Flüssigkeit auf der Salzlösung aufschwimmt. Hatte man bei der vorhergehenden Prüfung Iod aufgefunden, so muss es, bevor die Prüfung auf Brom ausgeführt werden kann, fortgeschafft werden, und zwar entweder in der Form von Kupferiodür oder mittelst Chloroforms (vgl. S. 66). Oder man verfährt folgendermaassen: Man macht die Flüssigkeit, wenn sie alkalisch sein sollte, durch einige Tropfen Salzsäure sauer, fügt etwas dünnen, durch-

aus gleichmässigen Stärkekleister (1 Stärke auf 50 Wasser) hinzu und darauf tropfenweise schwaches Chlorwasser, bis die Jodreaction eintritt. Man fährt mit dem Zusatz von Chlorwasser fort. Ist nun Iod allein vorhanden, so geht die indigblaue Farbe der Stärke allmälig in eine weinrothe über, welche Farbe immer heller roth wird, bis die Stärke entfärbt ist und bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine gelbe Färbung eintritt. Geht aber die blaue Farbe der Iodstärke nicht ins Weinrothe über, sondern ins Bräunliche, ins Orange und zuletzt ins Gelbe, so kann man sicher auf die Gegenwart von Brom schliessen. Es beruht diese Reaction darauf, dass das Chlor die Iodverbindung früher zersetzt, als die Bromverbindung. Sowie die Zersetzung dieser letzteren beginnt, entsteht Bromiodid, welches die Stärke orange färbt, während diese durch Brom allein nur schwachgelb gefärbt wird (Th. Marsson). — Oder man sammelt den aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder abgeschiedenen Silberniederschlag in einem Filter, süsst aus, spült mittelst einer Spritzflasche wieder in den Reagircylinder ein, giesst ab, giebt gutes Chlorwasser und, nach tüchtigem Schütteln, Aether zu — letzterer nimmt das frei gewordene Brom auf und färbt sich gelb. Enthält eine Flüssigkeit gleichzeitig ein Iod-, Brom- und Chloralkalimetall, und es wird derselben allmälig von einer Höllensteinlösung zugefügt, so fällt zunächst nur Jodsilber nieder, später, wenn alles Iodalkalimetall zersetzt ist, Bromsilber und endlich auch Chlorsilber. Es ist daher leicht, auf diese Weise die einzelnen Niederschläge behufs näherer Untersuchung einigermaassen zu sondern und zu concentriren.

Die Silberlösung giebt, ausser mit Chlor-, Brom- und Iodalkalimetallen, noch mit Bromsäure- und Iodsäuresalzen, mit Rhodan-, Cyan- und Cyaneisenalkalimetallen in Salpetersäure unlösliche weisse Niederschläge. Werden diese Niederschläge in Wasser vertheilt, etwas Aetzkaliflüssigkeit zugefügt und darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so geht das Silber in Schwefelsilber über, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die entsprechende Kaliumverbindung, und giebt, in angemessener Weise geprüft, die entsprechenden Reactionen. Uebrigens hat sich im Laufe der vorgängigen, behufs der Aufsuchung der basischen Bestandtheile ausgeführten, Prüfungen die An- oder Abwesenheit der betreffenden Säuren oder Säurestellvertreter bereits kundgegeben, mit Ausnahme vielleicht des Rhodans, welches, wenn als Rhodanwasserstoff oder Rhodanalkalimetall vorhanden, durch die Reaction auf verdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung leicht erkenntlich.

## XII. Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul.

§ 20. Die Prüfung mit diesem Reagens hat zum Zwecke, die An- oder Abwesenheit eines Salpetersäuresalzes zu erkennen. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, filtrirt, wenn hierdurch eine Fällung stattgefunden, und von dem Filtrat darauf tropfenweise unter Umrühren zu einer Mischung aus gleichen Raumtheilen von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und concentrirter Schwefelsäurre zugefügt — ist Salpetersäure vorhanden, so nimmt die Mischung eine mehr oder weniger röthliche bis dunkelkaffeebraune Färbung an (vgl. S. 380). Bei Anwesenheit eines Iod- oder Bromalkalimetalles kann diese Prüfungsweise jedoch nicht unmittelbar befolgt werden, weil durch das frei werdende Iod oder Brom beim Zusatze von concentrirter Schwefelsäure die Reaction auf Salpetersäure verdeckt wird. Man muss zunächst das Iod oder Brom entfernen durch Ausfällung mittelst schwefelsaurer Silberoxydlösung (vgl. z. B. S. 514 d.). Erkennung von Salpetersäure.

## Es hat eine Schwärzung oder ein Verglimmen stattgefunden.

### XIII. Prüfung mit neutraler schwefelsaurer Eisenoxydlösung.

Prüfung auf organische Säuren.

Bei der Anwendung dieses Reagens, dessen Bereitung S. 626 mitgetheilt ist, ist es erforderlich, dass die zu prüfende Flüssigkeit farblos sei und auch keine durch verdünnte Schwefelsäure fällbare Substanzen enthalte. Gegenfalls wird die Auflösung mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und hierauf folgendermaassen geprüft.

§ 21. Eine kleine Probe von der Auflösung des fraglichen Körpers wird, wenn sie nicht schon an und für sich neutral ist, entweder mit Aetzammoniak oder mit verdünnter Schwefelsäure möglichst genau neutralisirt und darauf etwas Weniges von dem Reagens zugefügt.

a) Die Mischung bleibt ungetrübt, färbt sich nur wenig gelb, und Aetzammoniak ruft keine Fällung von Eisenoxydhydrat darin hervor — man hat es mit einem Salze zu thun, dessen Säure den sogenannten Fruchtsäuren (Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Aepfelsäure) angehört. Mittelst sauren schwefelsauren Kalis können die beiden ersteren von den letzteren unterschieden werden, mittelst Gypslösung lassen sich Citronensäure und Aepfelsäure unterscheiden.

Weinsaures und traubensaures Alkali geben beide mit saurem schwefelsauren Kali einen krystallinischen Niederschlag; weinsaures Alkali giebt mit Gypslösung entweder keinen oder einen weissen Niederschlag, welcher beim Zusatze von Salmiaklösung wieder verschwindet; traubensaures Alkali giebt mit Gypslösung bald einen Niederschlag, welcher durch Salmiaklösung nicht aufgenommen wird.

Citronsaures und äpfelsaures Alkali geben mit saurem schwefelsauren Kali keinen Niederschlag, ebenso auch nicht mit einer ammoniakalischen Gypslösung; wird aber letztere Mischung erhitzt, so tritt bei ersterer Säure eine weisse Trübung ein, nicht aber bei letzterer.

b) Die Mischung bleibt ungetrübt, erscheint aber roth gefärbt — man hat es mit einer essigsauren oder ameisensauren Verbindung zu thun. Mittelst salpetersaurer Silberoxydlösung, oder auch eines Gemisches aus Weingeist und concentrirter Schwefelsäure können beide von einander unterschieden werden, vgl. S. 339.

Ausser den Lösungen der essigsauren und ameisensauren Alkalien erleiden auch die Lösungen der Rhodanalkalimetalle und schwefeligsauren Alkalien durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd eine rothe Färbung. Die rothe Färbung durch das entstandene Eisenrhodanid ist aber viel dunkler und verschwindet nicht bei verhältnissmässig grossem Zusatze von Salzsäure; die von schwefeligsaurem Eisenoxyd herrührende Färbung ist nur von geringer Dauer und verschwindet, besonders beim Erwärmen, bald in Folge der Ueberführung des Eisenoxyds in Eisenoxydul; dasselbe ist mit der violett-rothen Färbung der Fall, welche schwefelsaures Eisenoxyd in einer Lösung von unterschwefeligsaurem Alkali veranlasst. (Die An- oder Abwesenheit der schwefeligen oder unterschwefeligen Säure hat sich übrigens bereits bei den vorangegangenen Prüfungen [S. 849] ergeben.)

c) Die Mischung wird durch Bildung eines voluminösen rostfarbenen Niederschlages getrübt, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit farblos erscheint — man hat es mit einem bernstein- oder benzoësauren Salze zu thun. Bernsteinsaures Alkali, in conc. Lösung mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, wird nicht getrübt; benzoësaures Alkali giebt unter gleichen Verhältnissen einen Niederschlag von Benzoësäure.

d) Die Mischung färbt sich blauschwarz und giebt einen ähnlichen Niederschlag — dies giebt die Anwesenheit von Gerb- oder Gallussäure zu erkennen. Die erstere Säure bringt in Leimlösung einen voluminösen Niederschlag hervor, die letzte nicht.

## B. Der Körper ist in Wasser nicht löslich.

§ 22. Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure. Man giesst in einen Probircylinder etwas reine Chlorwasserstoffsäure von 25% Säuregehalt, giebt hierauf von dem feingepulverten fraglichen Körper messerspitzenweise hinzu und beobachtet bie Erscheinungen, welche sich hierbei sowohl Anfangs in der Kälte, als auch bei nachträglichem, allmälig bis zum Sieden gesteigertem Erwärmen darbieten.

Prüfung von in Wasser unlöslichen Körpern.

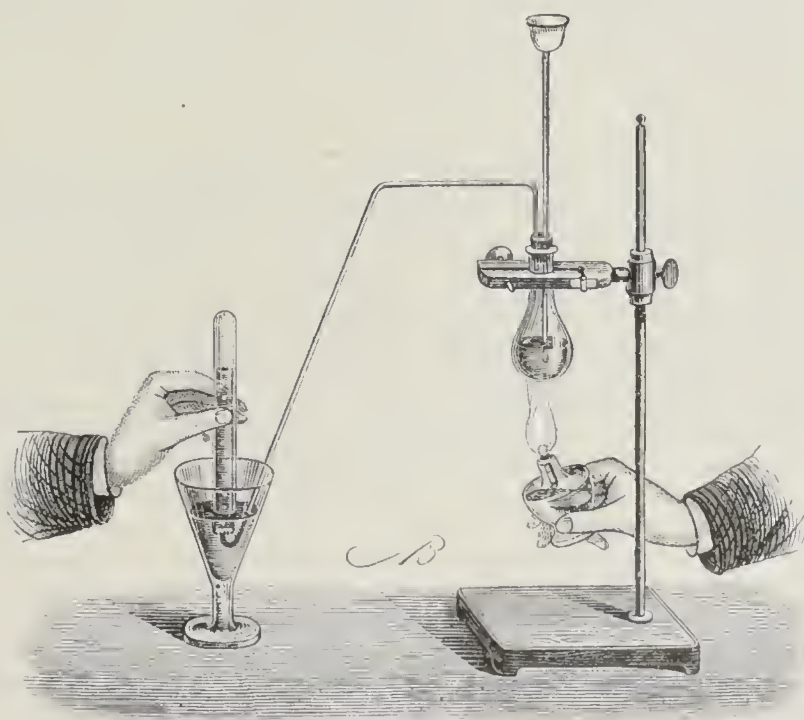
a) Die Einwirkung ist von einer Gasentwickelung begleitet, nämlich:

*α*) Entwickelung von Kohlensäuregas, welches an der Geruchlosigkeit, Nichtentzündlickeit und der weissen Trübung, die dadurch in Kalkwasser veranlasst wird, als solches sich erkennen lässt. Der geprüfte Körper ist oder enthält ein in Wasser unlösliches kohlensaures Salz (zu diesen gehören alle kohlensauren Salze, welche eine andere Basis als Kali, Natron, Lithion und Ammoniak als Grundlage enthalten), oder möglicher Weise auch ein cyansaures Salz (vgl. S. 848).

*β*) Entwickelung von Wasserstoffgas, welches an dem eigenthümlichen mehr oder weniger widerlichen Geruche und der Entzündlichkeit bei Annäherung eines brennenden Körpers erkenntlich ist — man hat es mit einem pulverigen, die Chlorwasserstoffsäure unter den eben erwähnten Erscheinungen zersetzenden Metalle (Eisen, Zink, Zinn, Cadmium), welches in solchem pulverigen Zustande nicht wohl immer unmittelbar als metallisch erkannt werden kann, zu thun.

Um den Versuch der Entzündlichkeit gefahrlos und mit Umgehung jeder Täuschung auszuführen, kann man sich der nebenstehenden kleinen Vorrichtung (Fig. 166) bedienen. Man

Fig. 166.



giebt die Salzsäure in das Kölbchen, passt den Kautschuckstöpsel mit Trichter- und Gasausführungsröhre auf, schüttet dann zunächst einige Körnchen zweifach-kohlensaures Natron ein, um durch die sich alsbald entwickelnde Kohlensäure die atmosphärische Luft auszutreiben, darauf ½—1 Grm. von dem zu prüfenden grauen oder schwarzen Körper, spült mit etwas Salz-

säure nach, erwärmt gelinde, lässt das austretende Gas in einem mit verdünntem Salmiakgeist oder stark verdünnter Kalilösung, um Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas zu binden, gefüllten Cylinderglase sich sammeln und prüft dann dessen Entzündlichkeit. Das Auftreten von Wasserstoff ist bei ursprünglicher Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgase auch an dem Auftreten des letzteren Gases erkenntlich, wenn dem sauren Gemische etwas schwefelige Säure oder von einem schwefeligsauren Salze zugesetzt wird.

γ) Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, das so leicht durch den Geruch oder einen in Bleiwasser getauchten Streifen weissen Papiers oder mittelst einer etwas alkalisch gemachten Lösung von Nitroprussidnatrium sich erkennen lässt. Der fragliche Körper ist oder enthält in solchem Falle ein in Wasser unlösliches, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbares Schwefelmetall. Zu den Verbindungen der Art gehören besonders Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefelcadmium, Schwefelzinn, Schwefelantimon. Noch manche andere Schwefelmetalle werden zwar bei fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst, jedoch so schwierig (Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelkupfer), dass die während des Kochens entweichenden Salzsäuredämpfe das Gas durch den Geruch kaum deutlich erkennen lassen. Leitet man aber die Dämpfe in eine wässerige Lösung von arseniger Säure (Fig. 162 S. 847), so giebt sich der Schwefelwasserstoff durch eine gelbe Färbung und Fällung dieser letztern zu erkennen. Die salzsaure Flüssigkeit kann dann zunächst durch Verdünnen mit Wasser u. s. w. näher untersucht werden.

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

δ) Entwickelung von Chlor, welches durch den Geruch, noch besser und bequemer mittelst eines Streifens gestärkten Papiers, welcher in eine sehr verdünnte Iodkaliumlösung getaucht worden, erkannt werden kann. Dies deutet auf ein Hyperoxyd eines Schwermetalls (Braunstein, Nickel- und Kobalthyperoxyd, rothes und braunes Bleihyperoxyd), gewisse in Wasser unlösliche bromsaure, iodsaure und chromsaure Salze. Die in Wasser unlöslichen Bromsäure- und Iodsäuresalze werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt, die Säure geht in die Lösung über, und die abgeschiedene Base ist nun in Salpetersäure löslich. Von den Chromsäuresalzen werden mehrere in Künsten und Gewerben als Farbematerialien benutzt (Chromgelb, Chromorange, Chromroth). Die letzteren sind besonders daran erkenntlich, dass sie erst beim Erhitzen eine wahrnehmbare Chlorentwickelung veranlassen, wobei die Flüssigkeit allmälig eine grüne Farbe annimmt. Diese Farbewandlung tritt besonders sehr schnell ein, sobald ein wenig Weingeist zugefügt wird.

ε) Entwickelung von Cyanwasserstoffgas, welches man durch den Geruch wahrnimmt, noch unzweifelhafter und gefahrlos aber folgendermaassen wahrnehmbar machen kann: Man verschliesst den Probircylinder oder das Kölbchen (S. 847 Fig. 162) mit einem tubulirten Kautschuckpfropfen und leitet mittelst eines in diesen eingepassten Gasableitungsrohres die sich während des Kochens entwickelnden Dämpfe in etwas verdünnte Kalilauge, versetzt dann diese mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und darauf mit Salzsäure — ein permanenter blauer Niederschlag beweist, dass die entwickelten Dämpfe Cyanwasserstoff enthielten (vgl. S. 851) und dass man es somit mit einem durch Chlorwasserstoffsäure in der Siedehitze mehr oder weniger leicht zersetzbaren, in Wasser unlöslichen Cyanmetalle zu thun hat. — Manche von den in Wasser unlöslichen Cyanmetallen sind durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbar; die weitere Untersuchung der Lösung unterliegt in solchem Falle nach vollständiger Austreibung des Cyanwasserstoffs keiner Schwierigkeit. Andere dagegen werden nur sehr schwierig vollständig zersetzt, so z. B. die Doppelverbindungen von Cyaneisen mit anderen Cyanschwermetallen. Diese werden Behufs näherer Untersuchung entweder für sich allein in einem flachen Schälchen aus Porcellan oder Eisenblech geröstet, oder durch Erhitzen und Glühen mit schwefelsaurem Ammon zersetzt und der erkaltete Rückstand dann successiv mit Wasser und Salzsäure ausgezogen. Oder man kocht eine Probe von dem fraglichen Körper mit etwas mässig concentrirter Natronlauge, setzt dann eine angemessene Menge zweifach-kohlensaures Natron zu, kocht abermals, verdünnt mit Wasser und filtrirt. In dem Filtrate findet sich nun Kaliumeisencyanür oder Kaliumeisencyanid, was man nach der Uebersättigung mit Essigsäure mittelst Eisenlösung leicht ermitteln kann; in dem Rückstande ist

das andere Metall als Oxyd oder kohlensaure Verbindung enthalten und kann durch Behandlung mit Salzsäure in Lösung übergeführt werden.

b) Die Säure hat eine vollständige Lösung bewirkt. Man giesst die Lösung in ein anderes Probirglas über, worin sich etwa die zwanzigfache Menge Wasser findet. **Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.**

Es findet eine weisse Trübung statt: dann ist Antimon oder Wismuth oder auch Kupferoxydul (Kupferchlorür) vorhanden (vgl. S. 846).

Es findet keine Trübung statt: dann ist kaum Antimon oder Wismuth vorhanden. Man fährt mit Untersuchung der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in der Weise fort, wie S. 854, unter IV. angegeben.

c) Die Chlorwasserstoffsäure hat den Körper scheinbar zersetzt, die Auflösung ist aber nicht klar.

Es hat sich darin eine weisse, mehr oder weniger deutlich krystallinische Substanz abgeschieden, welche mehr oder weniger leicht gelöst wird, wenn man Wasser zusetzt und erwärmt. Dies ist z. B. der Fall, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper ein in Wasser unlösliches Baryt- oder Bleisalz oder überhaupt eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung ist oder war. Die mit Wasser verdünnte und hierdurch klar gewordene Lösung wird in gewöhnlicher Weise weiter geprüft.

Es hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein weisser pulveriger oder käsig-flockiger Niederschlag gebildet, welcher durch vieles Wasser weder in der Wärme noch in der Kälte verschwindet. Dies wird z. B. der Fall sein, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper eine in Wasser unlösliche Quecksilberoxydul- oder Silberoxydverbindung war. Die nähere Erforschung geschieht dann am besten entweder auf trockenem Wege (S. 854 Anm.), oder indem man eine frische Probe von der Substanz mit offic. Salpetersäure behandelt, wodurch alle in Wasser unlösliche Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze gelöst werden, und die Lösung dann in gewöhnlicher Weise weiter prüft.

Es hat sich ein aufgequollener gallertartiger Körper abgesondert. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich Kieselsäure, wie man leicht constatiren kann, wenn man die trübe Lösung eintrocknen lässt, den Rückstand mit etwas mässig verdünnter Salzsäure befeuchtet und dann Wasser hinzufügt. Die Kieselsäure bleibt als weisses Pulver zurück, welches für sich auf der Kohle erhitzt keine Veränderung erleidet, mit Soda aber zu einer klaren Perle sich schmelzen lässt (S. 837).

Es hat eine theilweise Lösung stattgefunden, das ungelöst Zurückgebliebene ist im äussern Ansehen (z. B. Farbe) verschieden von dem ursprünglichen Körper oder auch nicht. Man hat es höchst wahrscheinlich mit einem Gemenge zu thun. Man zieht durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure in der Wärme alle in letzterer löslichen Gemengtheile aus, prüft dann die Lösung und das Ungelöste für sich.

Man vgl. ausserdem § 22 a ($\gamma$, $\varepsilon$) und d.

d) Die Chlorwasserstoffsäure scheint gar nicht, oder doch nur sehr wenig auf den Körper einzuwirken.

$\alpha$) Die betreffende Substanz ist farbig und möglicherweise ein durch Salzsäure gar nicht oder doch nur sehr schwierig zersetzbares Schwefelmetall, z. B. gelbes und rothes Schwefelarsenik, goldfarbenes Schwefelzinn (Musivgold), natürliches Schwefeleisen (Schwefelkies, Kupferkies), schwarzes und rothes Schwefelquecksilber (Zinnober), schwarzes Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), Schwefelsilber (Silberglanz, Fahlerze) u. s. w. (vgl. S. 880).

Man übergiesst eine Probe von der feingepulverten Substanz mit Salzsäure, erwärmt und fügt währenddem chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, indem man mit dem Zusatze einer neuen Portion wartet, bis die erstere vollständig zerlegt, also der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrnehmbar ist. Man fährt damit behutsam fort bis zu etwa dem zwanzigsten Theile vom Betrage der angewandten Salzsäure. Bei solcher Behandlung werden die Schwefelmetalle in Chlorverbindungen, der Schwefel theilweise in Schwefelsäure übergeführt. Die Gegenwart dieser letztern in der Flüssigkeit wird daher unzweifelhaft das Vorhandengewesensein eines Schwefelmetalls (vorausgesetzt die Abwesenheit von freiem Schwefel) beweisen. Um dies nun zu constatiren, verdünnt man etwas von der Flüssigkeit mit Wasser und prüft mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Ist diese Prüfung bejahend ausgefallen, so wird nachträglich die Art des zurückgebliebenen (Chlorsilber) oder in die Flüssigkeit übergegangenen Chlormetalls nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser festgestellt.

*β*) Die Substanz ist farbig, aber kein Schwefelmetall, und widersteht mehr oder weniger der Einwirkung von Salzsäure allein oder mit chlorsaurem Kali.

Erkennung von Kohle und Graphit,

Kohlenstoff im Zustande von Kohle (gebrannter Russ) und Graphit. Beide sind schwarz, werden durch Wasser, Chlorwasserstoffsäure allein und mit chlorsaurem Kali gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeist- oder Gasflamme erleidet der Graphit keine merkliche Veränderung und vermindert sich nur sehr wenig; die Kohle erglüht, verglimmt und verschwindet. Sehr fein gepulvert, mit schwefelsaurem Kali gemengt und im kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, veranlassen beide die Bildung von Schwefelkalium, welches mittelst Nitroprussidnatriums sehr leicht nachzuweisen ist.

von Chromoxyd.

Geglühetes Chromoxyd. Es ist grün, erleidet durch die Löthrohrflamme auf der Kohle keine Veränderung, wird auf dem Platindrahte von Borax in der äussern und innern Flamme zu einem grünen Glase aufgelöst; giebt mit Soda in der äussern Flamme ein dunkelbraungelbes Glas, das bei der Abkühlung undurchsichtig gelb, im Reductionsfeuer aber grün wird. — Aehnlich dem geglüheten Chromoxyd widerstehen noch mehrere natürliche Chromoxydverbindungen der Einwirkung der Salzsäure, so z. B. das sogenannte Chromeisen (Chromeisenstein, Chromerz), eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, worin das erstere häufig theilweise durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt ist. Fein gepulvert mit saurem schwefelsauren Kali im Platintiegel geschmolzen, werden sie aufgeschlossen und der Einwirkung von Salzsäure zugänglich, doch bleibt auch hier der grössere Theil des entstandenen schwefelsauren Chromoxyds ungelöst. Durch Schmelzen mit einem Gemenge aus salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron im Platintiegel wird es zu Chromsäure oxydirt, welche bei nachheriger Behandlung mit Wasser eine gelbe Lösung von chromsaurem Alkali liefert (vgl. S. 598).

Gewisse blaue Mineralfarben, z. B. reines oder mit Schwerspath versetztes Berlinerblau, Kobaltblau (Smalte, Thénard's Blau, Leydener Blau). Die blaue Farbe wird bei ersterem durch Erhitzen auf einem Eisenblech, und ebenso bei der Digestion mit Kalilauge zerstört; das letztere widersteht diesen Einwirkungen.

*γ*) Die Substanz ist weiss, wird aber beim Befeuchten mit Schwefelammonium schwarz.

Es kann sein:

von Chlorsilber.

Chlorsilber, Bromsilber, Iodsilber, Rhodansilber, Cyansilber (letzteres wird durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber übergeführt unter Auftreten von Blausäure, welche durch den Geruch erkennbar). Sämmtliche Silberverbindungen liefern beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle mittelst des Löthrohrs ein Silberkorn. Alle werden durch Digestion mit farblosem Schwefelammonium zersetzt unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber, welches ungelöst bleibt, und der entsprechenden Ammoniumverbindung, welche in die Lösung übergeht, nach Abdunsten des überschüssigen Schwefelammoniums zurückbleibt (mit Aus-

nahme des Cyanammoniums, welches ebenfalls abdunstet) und dann näher geprüft werden kann. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel oxydirt und aufgelöst. Es ist dann leicht, das Silber zu constatiren.

Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür, rothes, gelbes und grünes Iodquecksilber, gelbes Iodblei, welche von officineller Salzsäure auch wenig angegriffen werden, lassen sich ebenfalls in der zuletzt angeführten Weise leicht zerlegen. Die Metalle werden als Schwefelmetall abgeschieden und die Halogene gehen mit Ammonium verbunden in die Flüssigkeit über und können nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelammoniums leicht aufgesucht und erkannt werden.

Erkennung von schwefelsaurem Bleioxyd,

Schwefelsaures Bleioxyd, welches ein Gemengtheil mancher Bleiweisssorten bildet. Auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, schmilzt es, giebt schwefelige Säure aus und wird zu Metall reducirt, welches leicht als Blei sich erweist. Von Salzsäure und in Wasser gelösten Ammoniumsalzen wird es in geringer Menge aufgenommen, reichlich dagegen durch Lösungen von unterschwefeligsaurem Natron, Aetznatron und Aetzkali. Diese Lösungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Mit Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali gekocht, geht es in kohlensaures Bleioxyd über, und die Flüssigkeit enthält nun schwefelsaures Alkali.

δ) Die Substanz ist weiss und wird durch Schwefelammonium nicht geschwärzt.

Es kann sein:

Zinnoxyd,

Zinnoxyd. Es ist weiss, schmilzt nicht auf der Kohle, giebt aber mit Soda und noch leichter mit einem Gemenge aus dieser und Cyankalium Metallkügelchen, welche in Salzsäure löslich sind und in dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs und Goldchlorids leicht als aus Zinn bestehend erkannt werden können. — Aehnlich dem Zinnoxyd, d. h. ebenfalls unlöslich in Salzsäure und beim Erhitzen mit Soda auf Kohle zu Metall reducirbar, verhalten sich gewisse geglühte Sauerstoff-Antimonverbindungen. Das reducirte Metall ist durch seine Sprödigkeit und Unlöslichkeit in Salzsäure allein vom Zinn leicht zu unterscheiden.

schwefelsauren alkalischen Erden.

Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian. Beide sind weiss, schmelzen nicht auf der Kohle und geben auch keinen Beschlag, können aber leicht folgendermaassen erkannt werden: Man bereitet daraus mit gleichviel trockenem kohlensauren Natron und Gummischleim eine Masse und erhitzt diese auf der Kohle oder auf Platindraht in der innern Löthrohrflamme. Man zerreibt das Geschmolzene in einem kleinen Mörser mit etwas Wasser, giesst auf ein kleines Filter und prüft zunächst das Filtrat entweder mittelst blanken Silbers oder mittelst Nitro-Natrium-Eisencyanids auf Schwefelnatrium. Auf den Rückstand in dem Filter giesst man etwas erhitzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure und prüft eine kleine Probe von dem Hindurchgeflossenen mit Gypslösung — eine augenblickliche Trübung giebt Baryt zu erkennen. Den übrigen Theil des Abgeflossenen dampft man zur Trockene ein, nimmt dann mit etwas starkem Weingeist auf und zündet hierauf diesen an — bei Anwesenheit von Strontian brennt der Weingeist mit schön rother Flamme. — Schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian können auf trockenem Wege auch folgendermaassen unterschieden werden. Man schmilzt auf dem Oehre des Platindrahtes eine Perle von kohlensaurem Natron, giebt einen Tropfen eines aufgelösten Mangansalzes hinzu, schmilzt abermals in der äusseren Flamme um, so dass eine blaue Perle entsteht, und löst darin im Oxydationsfeuer so viel von dem schwefelsauren Salze auf, als die Perle aufzunehmen vermag. Bei Anwesenheit von schwefelsaurem Baryt behält die Perle, in Folge entstehenden mangansauren Baryts, ihre Farbe bei; bei Anwesenheit von schwefelsaurem Strontian entsteht kein mangansaurer Strontian, und die Perle erscheint nach der Abkühlung grau.

Behufs der Untersuchung auf nassem Wege wird die feingepulverte Substanz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgekocht, filtrirt und das Filtrat

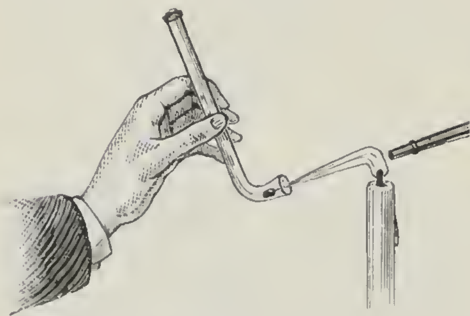
nach Uebersättigung mit Salpetersäure mit aufgelöstem salpetersauren Baryt auf Schwefelsäure geprüft. Der Rückstand im Filter wird sorgfältig ausgesüsst, darauf mit erwärmter verdünnter Salzsäure übergossen und ein Theil des nun abfliessenden Filtrats mit Gypslösung geprüft — bei Anwesenheit von Baryt entsteht sogleich, bei Strontian erst nach kurzer Weile eine weisse Trübung. Oder man lässt das übrige salzsaure Filtrat eintrocknen und nimmt dann mit höchstrectificirtem Weingeist auf. Letzterer löst das Chlorstrontium, wenn es vorhanden, auf und brennt, angezündet, mit purpurrother Flamme.

Erkennung von Flussspath,

Fluorcalcium. Das Pulver ist weiss oder graulich-weiss, schmilzt auf der Kohle sehr schwer, giebt keinen Beschlag, wird im Reductionsfeuer nicht alkalisch, auch nicht hepatisch, schmilzt auf Platindraht mit Borax und Phosphorsalz sehr leicht zu einem klaren Glase. Fein zerrieben, dann auf dem Platinblech mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, giebt es Dämpfe von leicht erkenntlicher Fluorwasserstoffsäure aus (vgl. S. 101); der schwefelsaure Rückstand, mit Wasser aufgenommen, mit aufgelöstem essigsauren Natron versetzt und filtrirt, giebt eine Flüssigkeit, worin oxalsaures Ammon einen weissen Niederschlag veranlasst.

Um auf pyrochemischem Wege Fluorcalcium, überhaupt eine durch Salzsäure schwierig oder gar nicht aufschliessbare Fluorverbindung als solche zu erkennen, verfährt man am kürzesten nach folgendem von Berzelius angegebenen Verfahren: Man mengt eine kleine Probe davon mit etwas vorher geglühetem Phosphorsalz, bringt die Mischung in eine an beiden Enden offene etwas gekrümmte Glasröhre (Fig. 167) und erhitzt dieselbe mittelst des Löthrohrs, indem man die Stichflamme so darauf richtet, dass ein Theil davon durch den Luftstrom in die Röhre getrieben wird. Es wird durch den Wasserdampfgehalt der Flamme das Auftreten von wasserhaltiger Fluorwasserstoffsäure veranlasst, die durch die Röhre hindurchströmend nicht nur durch den Geruch, sondern auch daran erkannt werden kann, dass das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird.

Fig. 167.



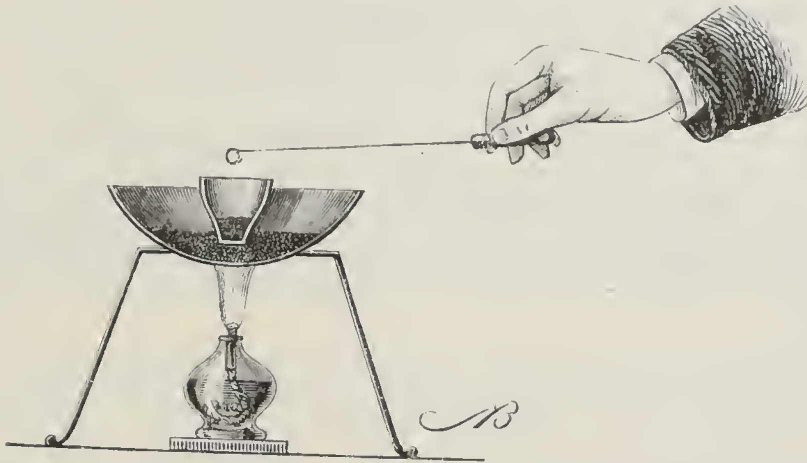
Kieselsäure.

Kieselsäure und gewisse kieselsaure Verbindungen. Die Kieselsäure selbst ist in der Löthrohrflamme unveränderlich, wird durch Phosphorsalz nicht aufgelöst, wohl aber von kohlensaurem Natron (Soda) unter starkem Brausen zu einem klaren Glase; doch ist es nothwendig, dass die Menge der Soda nicht zu gross gegen die der Kieselsäure sei. In den kieselsauren Salzen lässt sich vor dem Löthrohre die Kieselsäure am leichtesten durch die Behandlung mit Phosphorsalz erkennen. Die Basen werden beim Schmelzen in Phosphorsalz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und als eine halbdurchsichtige Masse in der noch flüssigen durchsichtigen Perle schwimmt. Soll die Untersuchung nicht bloss auf die Kieselsäure, sondern besonders auf die übrigen Bestandtheile sich erstrecken, so geschieht die Aufschliessung entweder mittelst Fluorwasserstoffs in dem S. 101 beschriebenen Apparat. Die schwefelsaure Mischung wird hierauf bei allmälig verstärkter Hitze abgedampft, wobei zuletzt die Platinschaale auf dem Boden schwach glühen kann, und die trockene Masse endlich nach vorgängiger Befeuchtung mit unverdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen. Baryt, Strontian und Bleioxyd, wenn sie vorhanden waren, sind in dem ungelösten Rückstande enthalten, die übrigen Basen sind in die Lösung übergegangen und können, wie § 12. S. 854 u. ff. angeführt, aufgesucht werden. Die Kieselsäure ist als Kieselfluorwasserstoffsäure entwichen. Oder man schmilzt das feingepulverte fragliche Silicat mit seinem vierfachen Gewichte Barythydrat in einem Silbertiegel, nimmt die geschmolzene Masse mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wodurch, mit Ausnahme der Kieselsäure, Alles gelöst wird.

Eine mikrochemische Erkennungsweise der Kieselsäure ist unlängst von Barford in Kopenhagen angegeben und wird folgendermaassen ausgeführt. Man

mengt etwa 1 Decigrmm. und darüber mit dem doppelten Gewicht sehr fein gepulverten kieselsäurefreien Flussspaths oder Kryoliths, übergiesst das Gemenge in einem kleinen Platintiegel mit 4—6 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, er-

Fig. 168.



wärmt im Sandbade gelind und hält einen starken Platindraht, an dessen rundem frisch ausgeglüheten Oehr ein Wassertropfen hängt, nahe über die Oberfläche (Fig. 168) — es überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Kieselfluors bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat.

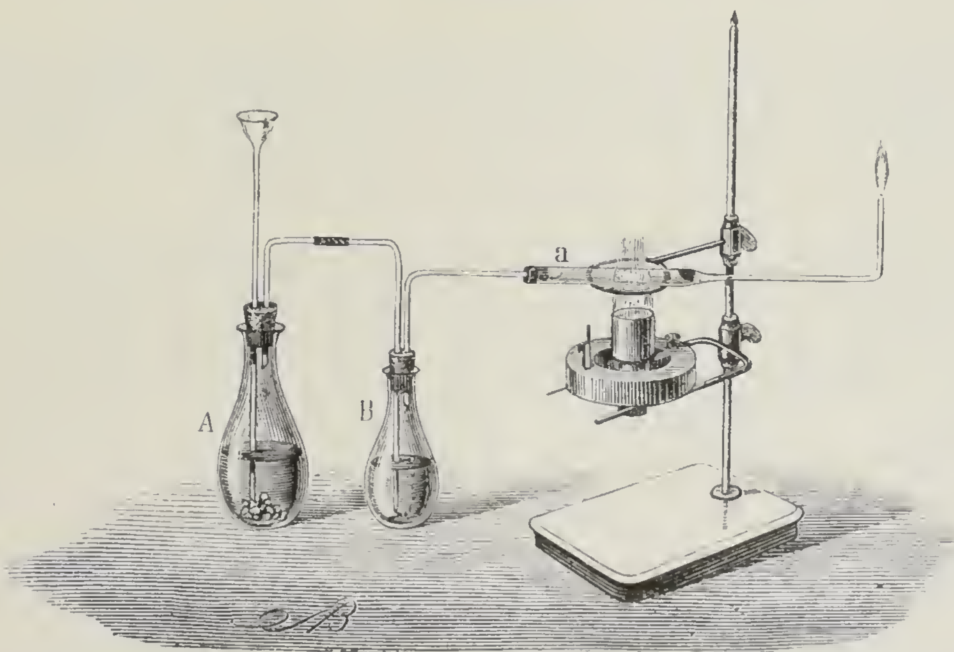
## C. Der Körper ist metallisch.

### a) Prüfung auf trockenem Wege.

§ 23. Wenn der fragliche Körper in metallischem Zustande vorliegt, was in den meisten Fällen leicht am äusseren Ansehen erkannt werden kann, so ist es jedenfalls zweckmässig, zunächst das Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre, am besten bei darüber strömendem trockenen

Untersuchung metallischer Körper.

Fig. 169.



Wasserstoffgase (welches man daher zu diesem Zwecke zunächst durch concentrirte Schwefelsäure gehen lässt) (Fig. 169), und auf der Kohle vor dem Löthrohre zu ermitteln, indem man hierdurch in sehr vielen Fällen sehr beachtenswerthe Andeutungen erhält.

Prüfung auf trockenem Wege.

1) Beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome

bildet sich im kältern Theile der Röhre *a* kein Sublimat: Abwesenheit von Quecksilber.

Es bildet sich ein Sublimat: Quecksilber, Cadmium, Tellur oder Arsen.

Das aus Quecksilber bestehende Sublimat bildet leicht verschiebbare Kügelchen, und zeigt sich in allen Fällen, wenn die fragliche metallische Substanz quecksilberhaltig ist, wie z. B. gewisse Spiegelbelege, zu Einspritzung anatomischer Präparate u. s. w. dienende leicht schmelzbare Quecksilberlegirungen.

Das Cadmiumsublimat bildet erstarrte Kügelchen und zuweilen wohl auch einen dunkelbraunen Anflug. Das Nichterscheinen beider beweist aber nicht immer die Abwesenheit von Cadmium.

Das sublimirte Arsen bildet einen grauschwarzen spiegelnden Anflug, dessen Nichterscheinen jedoch das Vorhandensein von Arsen nicht ausschliesst, besonders wenn dessen Menge wenig beträgt, wie z. B. im Schrote.

Das Tellur erfordert zur Sublimation eine sehr starke Erhitzung und setzt sich als kleine erstarrte Metallkügelchen an den kälteren Theilen des Glases an, oberhalb zeigt sich ein weisser Anflug.

2) Man erhitzt eine Probe von dem Metalle auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt oder nicht, ob sich ein Beschlag oder kein Beschlag bildet, ob sich ein Geruch entwickelt.

Es findet weder Schmelzung, noch Beschlag, noch überhaupt irgend eine Veränderung der Probe statt. Dieses deutet auf die Abwesenheit von Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Quecksilber, Arsen, ebenso auch von Gold, Silber und Kupfer, und weist auf Platin, Eisen, Kobalt und Nickel hin.

Die Probe schmilzt, giebt aber keinen Beschlag und entwickelt auch keinen Geruch. Dies zeigt die Abwesenheit von Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium und Arsen, und deutet auf Gold, Silber und Kupfer.

Die Probe schmilzt nicht, giebt aber einen weissen Beschlag und entwickelt den Geruch nach Knoblauch: Arsen.

Arsen verflüchtigt sich, ohne erst zu schmelzen, und beschlägt die Kohle mit arseniger Säure. Der Beschlag ist weiss, in dünnen Lagen graulich, und weit entfernt von der Stelle, wo die Probe erhitzt wird. Er lässt sich durch blosses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich wieder forttreiben. Bläst man ihn hastig mit der Reductionsflamme an, so verschwindet er mit einem schwachen hellblauen Scheine. Bei der Verflüchtigung ist ein starker Geruch nach Knoblauch wahrzunehmen. — Die Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen verhalten sich beim Erhitzen in der Glasröhre und auf der Kohle verschieden. Die arsenreichen Verbindungen geben beim Ausschluss der Luft ein Sublimat von metallischem Arsen, und verwandeln sich in arsenärmere Verbindungen, welche auch bei der höchsten Temperatur ihren Arsengehalt nicht fahren lassen. So verhalten sich namentlich die Verbindungen des Arsens mit Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer. Auf der Kohle erhitzt, geben die arsenreichen Verbindungen daher auch leicht den für das Arsen so charakteristischen Knoblauchgeruch; bei den arsenärmeren dagegen ist es oft schwer, denselben deutlich wahrzunehmen. Werden sie stark erhitzt, so geben sie oft nur arsenige Säure.

Die Probe schmilzt, giebt einen Beschlag, verbreitet aber keinen Geruch. Dieses deutet auf Antimon, Zink, Wismuth, Blei, Cadmium, Zinn. Prüfung auf trockenem Wege.

Antimon auf Kohle erhitzt, schmilzt leicht, und wird die Erhitzung bis zum Rothglühen der geschmolzenen Kugel gesteigert, hierauf das Blasen unterbrochen und die Kohle mit der flüssigen Metallkugel ruhig hingestellt, so erhält sich letztere eine lange Zeit in glühendem Fluss und entwickelt dabei einen dicken weissen Rauch, welcher sich zum Theil auf der Kohle und zuletzt um die Kugel herum in weissen perlmutterglänzenden Krystallnadeln anlegt. Der Antimonbeschlag ist weiss, in dünnen Lagen bläulich und weniger weit entfernt von der Probe, als der Beschlag von arseniger Säure. Durch gelindes Erhitzen mit der Oxydationsflamme lässt er sich, ohne einen farbigen Schein zu geben, von einer Stelle zur andern treiben; leitet man aber die Reductionsflamme darauf, so verändert er seine Lage mit einem schwachen grünlichblauen Scheine. Ein Knoblauchgeruch ist dabei nur dann wahrnehmbar, wenn das Antimon arsenhaltig ist, was allerdings sehr häufig stattfindet.

Wismuth schmilzt sehr leicht und giebt auf der Kohle einen Beschlag, welcher in der Wärme dunkelorangegelb, nach dem Erkalten citrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Beschlag besteht aus reinem Wismuthoxyd, der bläulichweisse, am weitesten von der Probe entfernte aus kohlensaurem Wismuthoxyd. Der Wismuthoxydbeschlag lässt sich zwar mit jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben, weil das Wismuthoxyd auf der bis zum Glühen erhitzten Kohle reducirt, das reducirte Wismuth sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird, er besitzt aber nicht die Eigenschaft, im Reductionsfeuer seine Stelle mit farbigem Scheine zu verlassen.

Blei schmilzt leicht und giebt auf der Kohle einen Beschlag, welcher in der Wärme dunkelcitrongelb und in dünnen Lagen bläulichweiss ist. Der gelbe Beschlag besteht aus Bleioxyd, der bläulichweisse aus kohlensaurem Bleioxyd. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle aus demselben Grunde, wie Wismuthoxyd, und ohne einen farbigen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verlässt er seine Stelle mit einem azurblauen Scheine.

Cadmium schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer und brennt mit dunkelgelber Flamme und braunem Rauche, wobei die Kohle ziemlich nahe an der Probe mit Oxyd beschlagen wird. Dieser Beschlag erscheint nach völliger Abkühlung rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb, und lässt sich, da das Cadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall sehr flüchtig ist, mit jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein. Von der äussersten Grenze des Beschlages an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig bunt angelaufen.

Zink schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer, verbrennt mit einer stark leuchtenden, grünlichweissen Flamme und dickem, weissem Rauch, wobei die Kohle mit Oxyd beschlagen wird. Der Beschlag befindet sich ziemlich nahe an der Probe; er ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkalten weiss. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

Zinn schmilzt leicht, bedeckt sich im Oxydationsfeuer mit Oxyd, welches mechanisch fortgeblasen werden kann; im guten Reductionsfeuer bekommt das geschmolzene Metall eine blanke Oberfläche und beschlägt die Kohle mit Oxyd. Der Beschlag ist in der Wärme schwach gelb und ziemlich stark leuchtend, wenn die Oxydationsflamme auf ihn gerichtet wird; unter der Abkühlung nimmt er aber eine weisse Farbe an. Er befindet sich unmittelbar an der Probe und ist mit keiner Flamme zu verflüchtigen.

## b) Prüfung auf nassem Wege.

Prüfung auf nassem Wege.

§ 24. Bei Untersuchung einfacher oder gemengter Metalle auf nassem Wege gebraucht man als Lösungsmittel am zweckmässigsten Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 specif. Gew., denn unter den minder seltenen Metallen werden mit wenigen Ausnahmen (Gold, Platin) die meisten durch diese Säure entweder oxydirt (Arsen, Antimon, Zinn), oder oxydirt und aufgelöst (Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt). Man prüft daher zunächst, ob die zu untersuchende Substanz durch Salpetersäure angegriffen wird oder nicht, indem man eine kleine Probe davon der Einwirkung von erwärmter Salpetersäure unterwirft, und verfährt im ersten Falle dann weiter folgendermaassen:

Man übergiesst in einem kleinen Glaskolben 15—20 Grane oder 1 Grmm. von der grob gepulverten oder gefeilten oder zu Blech ausgehämmerten Legirung mit ungefähr dem 12fachen Gewichte reiner Salpetersäure von 25 % Säuregehalt und erwärmt im Sandbade oder über der Weingeistlampe gelinde, so lange, als noch eine Einwirkung an den sich entwickelnden rothgelben Dömpfen wahrgenommen werden kann. Sobald alle Einwirkung aufgehört, verdünnt man die Mischung mit gleichviel Wasser und erwärmt abermals.

1) Die Oxydation und Lösung hat vollständig stattgefunden. Es fehlen Gold, Platin, Antimon, Zinn (Arsen) oder sind nur in sehr geringer Menge vorhanden. Man giesst die klare Lösung in ein Becherglas, lässt bis auf etwa die Hälfte verdunsten und verdünnt dann mit etwa der 20fachen Wassermenge — findet hierbei keine weisse Trübung statt, so fehlt ausser den bereits genannten Metallen auch Wismuth, mindestens kann dessen Menge nicht viel betragen. Man fügt zu der klaren salpetersauren Flüssigkeit doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure zu, als von dem Metall in Untersuchung genommen worden — entsteht hierbei eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, so war Blei vorhanden, und der Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Ist aber alles klar geblieben, so ist auch dieses Metall nicht anwesend.

Man lässt die klar gebliebene oder nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser klar filtrirte Flüssigkeit, um die Salpetersäure zu verjagen, verdunsten, verdünnt dann von Neuem mit Wasser (ein hierbei entstehender gelber Niederschlag würde bei vorhandenem Quecksilber basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd sein) und prüft mit Chlorwasserstoffsäure — ein weisser Niederschlag, welcher auch bei weiterem Zusatze von wenig Salzsäure bleibt (gegenfalls könnte derselbe von Wismuth herrühren), zeigt das Vorhandensein von Silber an: bleibt aber die Mischung ungetrübt, so enthält das fragliche Metall kein Silber.

Die blei- und silberfreie Flüssigkeit wird nun mit Schwefelwasserstoff geprüft, und wenn hierdurch eine Fällung erfolgt, durch dieses Reagens ausgefällt. In dem Niederschlage (*a*) kann Quecksilber, Kupfer, Cadmium und wohl auch eine geringe Menge Wismuth, in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit (*b*) Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Uran enthalten sein.

Der Niederschlag *a* wird mit officineller Salpetersäure in mässiger Wärme digerirt, wodurch Schwefelkupfer und Schwefelcadmium, wenn sie vorhanden sind, gelöst werden, Schwefelquecksilber aber nicht aufgenommen wird. Die filtrirte Lösung wird mit Aetzammoniak übersättigt — bei Vorhandensein von Kupfer erscheint sie nun blau gefärbt. Aetzkaliflüssigkeit veranlasst in der blauen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, wenn gleichzeitig auch Cadmium darin enthalten ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn die ammoniakalische Flüssigkeit nur Cadmium, aber kein Kupfer enthält. War in dem schwarzen Niederschlag (*a*)

Schwefelwismuth enthalten gewesen, so ist dieses durch die Salpetersäure ebenfalls gelöst, bei der Uebersättigung der salpetersauren Flüssigkeit mit Ammoniak aber als weisses Wismuthoxydhydrat abgeschieden worden.

Prüfung auf nassem Wege.

Die Flüssigkeit *b* wird zunächst mittelst rothen Blutlaugensalzes auf Eisen geprüft. Ist es vorhanden, so bringt man es mittelst Chlor (gutes Chlorwasser, oder Erwärmen der salzsäurehaltigen Flüssigkeit mit wenig chlorsaurem Kali) auf die höchste Oxydationsstufe und versetzt dann das Ganze mit einem Uebermaass von kohlensaurem Ammon. Das Eisen und das Mangan werden gefällt, die übrigen Metalle bleiben gelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, daranf mit Gerbsäure auf Uran, mit Schwefelwasserstoff auf Zink, mit Ammoniak und Kali auf Nickel, durch das Löthrohr auf Kobalt geprüft. Der eisenhaltige Niederschlag wird durch Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohr auf Mangan untersucht, oder man löst denselben mittelst eines Uebermaasses von Salzsäure in der Wärme auf, fällt das Eisenoxyd mittelst Aetzammoniaks aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Mangan.

2) Die Oxydation und Lösung hat nicht vollständig stattgefunden, sondern es ist etwas Metallisches zurückgeblieben. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat wie unter 1) angegeben, süsst den Rückstand mit mässig verdünnter Salpetersäure aus und behandelt ihn nun mit Königswasser. Die Lösung wird verdunstet, um die übermässige Säure auszutreiben, der Rückstand darauf mit wenig Wasser aufgenommen, eine Probe davon mit Weingeist und darauf mit einer weingeistigen Lösung von Chlorkalium, eine zweite Probe mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Ein gelber Niederschlag in der ersten Probe zeigt Platin, ein brauner in der zweiten Gold an.

3) Die Oxydation hat vollständig stattgefunden, nicht aber die Lösung, sondern es ist ein weisser pulveriger Rückstand zurückgeblieben. Dies deutet auf Antimon und Zinn (Arsen). Man verdünnt das Gemisch mit wenig Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand wiederholt zunächst mit mässig verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser aus, verfährt mit dem Filtrate, wie unter 1) angegeben, spült dann den Inhalt des Filters, welches man vorher mittelst eines Glasstabes durchsticht, in ein Kölbchen ein, übergiesst mit verdünntem Salmiakgeiste, erwärmt und filtrirt. Arsenige und Arsensäure, wenn sie vorhanden waren, sind zum Theile in die Flüssigkeit übergegangen. Man lässt das überschüssige Ammoniak verdunsten und prüft dann mit Silberlösung. Der vom Salmiakgeiste ungelöste Rückstand wird in das Kölbchen zurückgebracht, aufgelöste Weinsäure zugefügt und das Ganze eine Zeitlang in der Wärme digerirt. — Findet eine vollständige Lösung statt, so kann dieser Rückstand kaum etwas anderes, als oxydirtes Antimon gewesen sein, wie man sich auch näher durch Prüfung der weinsauren Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffs überzeugen kann. Ist aber nach wiederholter Behandlung mit neuen Portionen von Weinsäurelösung etwas Ungelöstes zurückgeblieben, so ist dies höchst wahrscheinlich Zinnoxyd, was man am besten durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium auf der Kohle vor dem Löthrohre, Behandlung des reducirten Metalls mit Salzsäure und Prüfung der salzsauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Goldlösung ermitteln kann.

Man kann auch folgendermaassen verfahren: der unlösliche Rückstand von der Oxydation durch Salpetersäure wird mit der sechsfachen Menge chlorfreien Natronhydrats in einem Silbertiegel oder einer Silberschaale geschmolzen, der Rückstand nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aufgeweicht, darauf absetzen gelassen und die überstehende alkalische Flüssigkeit von dem ungelösten abgegossen. Die alkalische Flüssigkeit wird nach geschehener Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit Silberlösung auf Arsensäure geprüft. Das Ungelöste wird hierauf mit Salzsäure behandelt und durch Digestion der sauren Flüssigkeit mit einem Zinkstabe die aufgelösten Metalle (Zinn und Antimon) niedergeschlagen. Der Metallniederschlag wird bei Ausschluss der Luft mit Salzsäure erwärmt, die saure Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, klar abgegossen und dieses letztere mit Schwefelwasserstoff geprüft — eine braune Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ist Zinnsulfür. Ist bei der Behandlung mit Salzsäure

ein Theil des Metallniederschlages ungelöst geblieben, so kann dieser nicht wohl etwas anderes sein als Antimon. Behufs näherer Prüfung wird dieser Rückstand unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Salzsäure gelöst und darauf, nach Austreibung des überschüssigen Chlors, zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser gegeben — ein orangerother Niederschlag giebt unzweifelhaft das Antimon zu erkennen (vgl. S. 710).

---

# Anhang.

## Prüfung der Harnsteine.

§ 25. Die Harnsteine oder Harnblasensteine weichen in ihrer Zusammensetzung mannigfaltig von einander ab, obwohl allerdings Harnsäure (vgl. S. 465) einer der am häufigsten vorkommenden Bestandtheile derselben ist, daher auch der Name Lithensäure. Es ist aber für den Arzt von grosser Wichtigkeit bei vorkommenden Fällen diese Zusammensetzung kennen zu lernen, um daraus einen Rückschluss zu ziehen auf die Ursache der Bildung und demnächst auf die Art der anzuwendenden Mittel, um die fernere Bildung zu hindern, und vorhandene, wenn möglich, auf therapeutischem Wege zu entfernen. Nicht selten wird daher auch von Seiten der Aerzte und wohl auch der Leidenden an den Apotheker das Gesuch gestellt, in ersterer Beziehung Auskunft zu ertheilen, und es dürfte somit nicht unangemessen sein, hier Einiges mitzutheilen in Betreff der Art und Weise, wie man bei derartigen Untersuchungen zu verfahren habe.

A. Man prüft zunächst das Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe von dem zerriebenen Concremente auf Platinblech über der Weingeist- oder Gaslampe.

**Verbrennliche Harnsteine.**

1) Die Probe verbrennt entweder vollständig oder mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes.

Es gehört in solchem Falle das Concrement zu den verbrennlichen und kann bestehen entweder aus

Harnsäure allein oder harnsaurem Ammon, aus Xanthin oder aus Cystin.

a) Die Erkennung der Harnsäure unterliegt, wie schon S. 466 erwähnt, keiner Schwierigkeit. Man bringt 1—2 Tropfen officinelle reine Salpetersäure auf ein Platinblech, streuet ein wenig von der zerriebenen Probe hinein und erwärmt gelinde über der Weingeistlampe — die Harnsäure wird unter Brausen gelöst und die Lösung hinterlässt bei weiterem behutsamen Erwärmen einen gelblichrothen Rückstand, welcher beim Betupfen mit Kalilauge blau, beim Betupfen mit Salmiakgeist carmoisinroth wird. — Harnsaures Ammon verhält sich gleich, entwickelt aber beim Eintragen einer kleinen Probe des daraus bestehenden Concrements in einen Tropfen auf das Platinblech gebrachter Aetzkalilauge sofort den Geruch nach Ammoniak.

b) Aus Xanthin ($= C^{10}H^4N^4O^4$) bestehende Harnsteine gehören zu den seltneren. Dieser Körper (auch harnige Säure genannt, weil er von der Harnsäure durch ein *minus* von 2 O sich unterscheidet) erleidet, wie die Harnsäure, beim Erhitzen keine Schmelzung, entwickelt aber dabei einen deutlichen Geruch nach Blausäure, wird von Salpetersäure ohne Aufbrausen gelöst. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen citrongelben Flecken (daher auch der Name), welcher durch Ammoniak nicht verändert, aber bei nachträglichem Zusatze von Kalilösung tief rothgelb wird. Das Xanthin ist ferner in Kalilauge löslich, wird aus solcher Lösung durch Kohlensäure und Essigsäure (wie Harnsäure), nicht aber durch Salmiaklösung (abweichend von Harnsäure) gefällt. Vgl. S. 463.

c) Cystin (von κυστη, die Harnblase), = $C^6H^6NO^4S^2$, ist ebenfalls selten. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es nicht, entzündet sich aber und verbrennt mit bläulicher Flamme und unter Auftreten eines eigenthümlichen widrigen Geruchs. Es giebt mit Salpetersäure abgedampft einen rothbraunen, zuweilen auch schwarzbraunen Rückstand, ist in erwärmter Aetzkalilösung löslich und wird durch Essigsäure daraus theilweise wieder abgeschieden; die alkalische Lösung veranlasst in Bleiwasser eine schwarze Trübung (Schwefelblei).

2) Die Probe verbrennt nur unvollständig und hinterlässt nach starkem Glühen einen Rückstand, welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt. Das Concrement kann bestehen aus

harnsaurem Natron oder harnsaurem Kalk, oder aus oxalsaurem oder kohlensaurem Kalk.

a) Die Gegenwart von Harnsäure ergiebt sich bei der Prüfung mit Salpetersäure ganz in derselben Weise, wie im Vorhergehenden unter 1 a. angegeben. Von welcher Art die fixe Basis, erkennt man leicht, wenn man den alkalischen Glührückstand in einem kleinen Reagircylinder mit etwas verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig) übergiesst und gelind erwärmt — unter Brausen findet eine Lösung statt, welche, wenn nöthig, filtrirt und mit oxalsaurem Ammon versetzt, sogleich eine weisse Trübung (Kalk) erleidet. Wird die trübe Flüssigkeit nach einiger Zeit abermals filtrirt, das Filtrat eintrocknen gelassen, der Rückstand auf einem Platinblech bis zum Glühen erhitzt und darauf die Löthrohrflamme darauf gerichtet, so erscheint diese gelb gefärbt (Natron).

b) Oxalsaurer Kalk macht den wesentlichen Bestandtheil der kleinen glatten sogenannten Hanfsamensteine und der rauhen Maulbeersteine aus. Vor dem Glühen wird derselbe von verdünnter Essigsäure nicht gelöst, nach dem Glühen aber unter Brausen aufgenommen, und die essigsaure Lösung giebt mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammon alsbald eine weisse Trübung. Wird etwas von dem zerriebenen Concremente mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Zeitlang gekocht, so geht Oxalsäure in die alkalische Flüssigkeit über; wird diese abfiltrirt, das Filtrat hierauf mit Essigsäure übersättigt und mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag durch Ausscheidung von oxalsaurem Kalk.

c) Harnsteine aus kohlensaurem Kalk verhalten sich beim Glühen und nach dem Glühen ähnlich den aus oxalsaurem Kalk, unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dass das Pulver schon vor dem Glühen durch Essigsäure unter Brausen aufgenommen wird, auch beim Kochen mit aufgelöstem kohlensauren Natron keine Oxalsäure abgiebt.

3) Die Probe vermindert sich beim Glühen auf dem Platinbleche nicht wahrnehmbar, brennt sich aber weiss, ohne dabei zu schmelzen. **Unverbrennliche Harnsteine.**

Das Concrement besteht sehr wahrscheinlich aus normalem dreibasischphosphorsauren Kalk (Knochenerde).

Um dies festzustellen, betupft man den Glührückstand zunächst mit etwas von einer verdünnten Höllensteinlösung — eine gelbe Färbung giebt die Phosphorsäure zu erkennen. Man spült dann das Ganze mittelst der Spritzflasche in einen Reagircylinder ein, erwärmt und fügt tropfenweis reine Salzsäure zu — die Auflösung geht ohne Brausen vor sich, und wird dieselbe Lösung nach Abscheidung des Chlorsilbers zunächst mit einer Auflösung von essigsaurem, darauf von oxalsaurem Ammon versetzt, so entsteht alsbald ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

4) Die Probe erleidet beim Glühen auf dem Platinblech keine wahrnehmbare erhebliche Verminderung, entwickelt aber einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, und wird der Glührückstand stark erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer emailartigen Masse (schmelzbare Harnsteine).

Schmelzbare Harnsteine.

Das Concrement besteht entweder aus phosphorsaurer Ammon-Magnesia oder aus dieser Verbindung und phosphorsaurem Kalk.

Man bringt den Glührückstand in einen Reagircylinder, fügt etwas Wasser hinzu und erwärmt unter tropfenweisem Zusatze von reiner Salzsäure. Die Auflösung geht ohne Brausen vor sich. Man versetzt mit essigsaurer Ammonflüssigkeit und, sollte hierbei eine Trübung eintreten, nachträglich noch mit einigen Tropfen Essigsäure, darauf mit aufgelöstem oxalsauren Ammon. Nach einer Weile wird der entstandene weisse Niederschlag (oxalsaurer Kalk) abfiltrirt und das klare Filtrat (nachdem man sich überzeugt, dass aller Kalk abgeschieden ist) mit Aetzammoniak übersättigt — es entsteht nun ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher theilweise die Wandungen des Gefässes überzieht. Wird die trübe Flüssigkeit abgegossen, der Cylinder einige Male mit Wasser abgespült und darauf von einer stark verdünnten Höllensteinlösung eingetragen, so färbt sich der Ueberzug der Wandungen gelb.

Gemengte Harnsteine.

B. Die Harnsteine werden übrigens nur selten von der einen oder der andern der eben erwähnten Verbindungen allein ausgemacht, mehrentheils werden mehrere derselben in einem und demselben Concremente angetroffen und nicht selten abgesondert in einzelnen concentrischen Schichten abgelagert, welche beim Zersägen des Steins sichtbar werden. Man kann in solchem Falle behufs näherer Prüfung von jeder unterscheidbaren einzelnen Schicht mittelst eines Federmessers etwas abschaben und diese Probe einzeln prüfen. Wo aber solche vorgängige mechanische Abscheidung nicht ausführbar ist, das Verhalten beim Erhitzen einer zerriebenen Probe auf Platinblech jedoch auf eine gemengte Zusammensetzung hinweist, wird man am besten folgendermaassen verfahren.

a) Prüfung auf Harnsäure. Man prüft zunächst im Allgemeinen auf Harnsäure, welche selten fehlt, in der oben angegebenen Weise mittelst Salpetersäure. Ist der Gehalt an Harnsäure in der Probe sehr gering, so wird letztere manchmal in der Wärme schwarz, ohne roth zu werden. Dann muss die Probe noch einmal gemacht werden, und sobald die salpetersaure Lösung trocken ist, wird die Unterlage vom Feuer entfernt, abkühlen gelassen und hierauf umgekehrt über ein Gefäss, worin ein wenig erwärmter Salmiakgeist sich befindet, gehalten — bei Vorhandensein auch nur einer sehr kleinen Menge Harnsäure tritt eine rothe Färbung ein.

b) Prüfung auf Oxalsäure. Man übergiesst in einem kleinen Setzkolben eine zerriebene Probe von dem Prüfungsobjecte mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und kocht eine kurze Weile (währenddem möglicher Weise durch den Geruch erkennbare ammoniakalische Dämpfe auftreten); man lässt absetzen, giesst klar ab, übersättigt das alkalische Filtrat mit Salzsäure und lässt erkalten — ein eintretender weisser krystallinischer Niederschlag ist Harnsäure. Man filtrirt, wenn nöthig, ab, fügt zu dem Filtrate zunächst essigsaures Ammoniak, darauf von einer Auflösung von essigsaurem Kalk zu und lässt stehen — bei Gegenwart von Oxalsäure entsteht eine Ausscheidung von oxalsaurem Kalk, welcher leicht als solcher noch weiter constatirt werden kann.

c) Prüfung auf Phosphorsäure. Man erhitzt eine Probe von dem zerriebenen Concremente auf dem Platinblech bis zum Glühen, lässt dann erkalten, bringt in einen Reagircylinder, fügt ein wenig Wasser zu, erwärmt und setzt währenddem officinelle reine Salpetersäure tropfenweise hinzu, aber nicht mehr, als zur Lösung der Probe erforderlich. Mit der also gewonnenen Lösung können verschiedene Prüfungen auf Phosphorsäure vorgenommen werden.

$\alpha$) Man versetzt etwas von der Lösung tropfenweise mit ammoniakalischer Höllensteinlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung;

$\beta$) man versetzt etwas von der Lösung mit verdünnter salpetersaurer Wismuthlösung (vgl. S. 171) — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein weisser schwerer Niederschlag;

$\gamma$) man versetzt etwas von der Lösung mit einer Auflösung von Uranoxyd-Ammoniak in Essigsäure (vgl. S. 171);

$\delta$) man prüft mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon (vgl. a. a. O.).

Gemengte Harnsteine

d) Prüfung auf Natron, Kalk und Magnesia. *α*) Man erhitzt eine Probe von dem zerriebenen Prüfungsobjecte auf einem Platinblech oder in einem flachen Platinschälchen bis zum beginnenden schwachen Glühen und erhält dieselbe dabei eine kurze Weile. Man lässt erkalten, bringt den Glührückstand in ein kleines Setzkölbchen, fügt etwas reines Wasser zu und kocht. Man lässt erkalten, absetzen und giesst die Flüssigkeit in ein Schälchen klar ab — diese reagirt bei Anwesenheit von Natron alkalisch (bräunt Curcumapapier), hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, wovon etwas auf dem Oehre des Platindrahts aufgenommen und in die Spitze der Weingeist- oder Gasflamme gehalten diese gelb färbt.

*β*) Zu dem in dem Kolben zurückgebliebenen, vom Wasser nicht aufgenommenen Rückstande giebt man nun verdünnte Essigsäure (sogenannten destillirten Essig) zu, kocht abermals, lässt absetzen, giesst ab und versetzt die essigsaure Flüssigkeit mit einigen Tropfen aufgelöster Oxalsäure — eine reichliche weisse Trübung giebt Kalk zu erkennen, und ausserdem, dass dieser entweder als kohlensaurer oder harnsaurer oder oxalsaurer Kalk ursprünglich vorhanden gewesen war. Das erstere ist der Fall, wenn das Prüfungsobject bei gleicher Behandlung mit verdünnter Essigsäure vor dem Glühen eine ähnlich sich verhaltende Abkochung lieferte. Dies ist aber mit harnsaurem und oxalsaurem Kalk nicht der Fall. — Hat in der essigsauren Abkochung Kalk sich nicht vorgefunden, so erwärmt man den Rückstand im Setzkölbchen von Neuem mit Wasser unter tropfenweisem Zusetzen von Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung. Man versetzt hierauf die salpetersaure Flüssigkeit zunächst mit essigsaurer und darauf mit oxalsaurer Ammonlösung — bei Anwesenheit von Kalk entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Man lässt absetzen, giesst klar ab und fügt nun Aetzammoniakflüssigkeit bis zum Vorwalten hinzu — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmälig ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. (Ueber Prüfung des Guanos und überhaupt der im Handel vorkommenden Düngstoffe vgl. Handb. der angew. pharm. u. techn.-chem. Analyse, 1871. S. 354 u. ff.)

IV.

# HÜLFS-TABELLEN

für

die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien.

# Uebersicht des Inhalts.

## I. Tabelle über Spannkraft und Dichte des Wasserdampfs bei Temperaturen zwischen — 20 und + 30 nach dem Versuche von Regnault.

| *t* Temperatur in Gr. C. | *e* Spannung in Millim. | *D* Dichte. | *t* Temperatur in Gr. C. | *e* Spannung in Millim. | *D* Dichte. |
|---|---|---|---|---|---|
| —20 | 0,927 | 0,00000106 | + 14 | 11,908 | 0,00001204 |
| —15 | 1,400 | 0,00000139 | 15 | 12,699 | 0,00001281 |
| —10 | 2,093 | 0,00000230 | 16 | 13,536 | 0,00001359 |
| — 5 | 3,113 | 0,00000336 | 17 | 14,421 | 0,00001443 |
| 0 | 4,600 | 0,00000489 | 18 | 15,357 | 0,00001514 |
| + 1 | 4,940 | 0,00000523 | 19 | 16,346 | 0,00001626 |
| 2 | 5,302 | 0,00000559 | 20 | 17,391 | 0,00001723 |
| 3 | 5,687 | 0,00000598 | 21 | 18,495 | 0,00001826 |
| 4 | 6,097 | 0,00000638 | 22 | 19,659 | 0,00001937 |
| 5 | 6,534 | 0,00000681 | 23 | 20,888 | 0,00002050 |
| 6 | 6,998 | 0,00000727 | 24 | 22,184 | 0,00002159 |
| 7 | 7,492 | 0,00000767 | 25 | 23,550 | 0,00002295 |
| 8 | 8,017 | 0,00000807 | 26 | 24,988 | 0,00002427 |
| 9 | 8,574 | 0,00000882 | 27 | 25,505 | 0,00002569 |
| 10 | 9,165 | 0,00000938 | 28 | 28,101 | 0,00002710 |
| 11 | 9,792 | 0,00000999 | 29 | 29,781 | 0,00002863 |
| 12 | 10,457 | 0,00001062 | 30 | 31,548 | 0,00003023 |
| 13 | 11,162 | 0,00001131 | | | |

In obiger Tabelle bezeichnet *t* die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes in Centesimal-Graden, *e* die Höhe der Quecksilbersäule, welche der Spannkraft desselben das Gleichgewicht hält, und *D* die der obigen Temperatur und Spannkraft entsprechende Dichte des Wasserdampfs. Letztere ist in obiger Tabelle gemäss der Beobachtung berechnet, wonach sie stets 0,6225 von der Dichte der Luft bei gleicher Temperatur und gleicher Spannkraft sein soll. (Eisenlohr's Lehrbuch. 7. Ausg. S. 386.)

## II. Tabelle zur Vergleichung der Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammengewichte und dem ehemaligen preussischen Landesgewichte.

| Bezeichnung des Landes und des Gewichts. | Werth in Grammen. | Werth in altem preuss. Gewicht. |
|---|---|---|
| Baiern: Handelspfund = 32 Loth . . . | 560 | 1 Pfund 6 ⅓ Loth |
| 100 solcher Pfunde = 1 Ctnr. . | . . . . . . | 119,73 Pfund |
| Bremen: Handelspfund = 32 Loth . . | 498,5 | 1,06651 „ |
| 116 solcher Pfunde = 1 Ctnr. . | . . . . . . | 123,715 „ |
| Dänemark: Handelspfund = 32 Loth | 499,259 | 1,06756 Pfund |
| 100 solcher Pfunde = 1 Ctnr. . | . . . . . | 106,756 „ |

| Bezeichnung des Landes und des Gewichts. | Werth in Grammen. | Werth in altem preuss. Gewicht. |
|---|---|---|
| England: Handelspfund (*avoir du poids* oder *av. d. p.**) | 453,598 | 31,0343 Loth |
| 112 solcher Pfde. = 1 Ctnr. (*Centweight* oder *Cwt.*) | ...... | 108,62 Pfund |
| 20 solcher Centweights = 1 Tonne (*Ton av. d. p.*) | ...... | 2172 1/3 ,, |
| Frankreich: Metrisches Pfund (*livre usuelle*)**) | 500 | 34,209 Loth |
| 2 solher Pfunde = 1 Kilogramm | 1000 | 2 Pfd. 4 Lth. 1 2/3 Q. |
| 100 solcher Kilogramme = 1 metrischer Centner | ...... | 213 ,, 25 ,, 3 1/3 |
| Hamburg: Handelspfund = 32 Loth | 484,17 | 1,0344 Pfund |
| 112 solcher Pfunde = 1 Ctnr. | ...... | 115.8519 ,, |
| 14 solcher Pfunde = 1 Liespfund | ...... | 14,48 ,, |
| Oesterreich: Wiener Handelspfund = 32 Loth | 560,012 | 1 Pfund 6 1/3 Loth |
| 100 solcher Pfunde = 1 Ctnr. | ...... | 119 3/4 Pfund |
| Preussen: Altes Handelspfd. = 32 Lth. | 467,711 | .......... |
| 110 solcher Pfunde = 1 Ctnr. | ...... | .......... |
| 15 solcher Pfunde = 14 Zollpfund | ...... | .......... |
| 1 altes Handelspfund sehr nahe = 28 1/25 Loth Zollgewicht | ...... | .......... |
| Neues Landesgewichts- oder Zollgewichtspfund | 500 | 34,209 Loth |
| 100 solcher Pfunde = 1 Zollctnr. | ...... | 107,143 Pfund |
| Russland: Handelspfund = 32 Loth | 409,52 | 28 2/3 Loth |
| 40 solcher Pfunde = 1 Pud | ...... | 35,032 Pfund |
| Schweden: Victualienpfund = 32 Lth. | 425.34 | 29,1 Loth |
| 20 solcher Pfunde = 1 Liespfund | ...... | 18,188 Pfund |
| 6 Liespfunde = 1 Centner | ...... | 109,128 ,, |

*) Dieses Handelspfund, 7000 Grane (*Grains*) enthaltend, wird eingetheilt in 16 Unzen à 437,5 Grane, die Unze in 16 Drachmen (*Drams*) à 27 1/3 Grane. Ausserdem ist noch üblich das Troy-Pfund (*Troy-Pound*) zu 5760 Granen; es wird eingetheilt in 12 Unzen, die Unze in 20 Pennyweigths (*pwts.*) à 24 Grane. Das Troy-Pfund = 373,246 Grammen = 25,537 preuss. Loth dient als Gold-, Silber-, Platin-, Münz-, Edelstein- und Apothekergewicht.

**) Das halbe Kilogramm oder metrische Pfund gilt gegenwärtig als gesetzliche Gewichtseinheit innerhalb des gesammten deutschen Zollvereins (daher die Bezeichnung Zollpfund) und in der Schweiz. Es ist getheilt in 30 Loth à 10 Quentchen, à 10 Cent, à 10 Korn, und 100 solcher Pfunde sind, wie oben unter Preussen erwähnt, = 1 Zollcentner.

100 Zollpfund sind ferner = 107,143 Pfund altes Gewicht.
100 ,, ........ = 89,285 Pfund österreichisches Gewicht.
100 ,, ........ = 111,111 Pfund englisches Gewicht.
32 3/4 ,, ........ = 1 Pud russisches Gewicht.
1 ,, ist sehr nahe = 17 Unzen 52 Gran Medicinalgewicht.
1 Zollloth ist sehr nahe = 4 Drachmen 33 Grane.
1 Quentchen ....... = 27 Grane.
1 Cent ........... = 2,7 Grane.
1 Korn ........... = 0,27 Grane.

(Vgl. Tabelle IV.)

## III. Tabelle zur Verwandlung des früheren preussischen Medicinalgewichts in französisches Grammen- und neues preussisches Landesgewicht (Zollgewicht).

(Vergl. S. 44.)

| Preuss. Medicinal-gewicht. | Grammen. | Decigrammen. | Centigrammen. | Milligrammen. | Loth. | Quentchen. | Cent. | Korn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gran 1/10 | ..... | ..... | ..... | 6 1/10 | ..... | ..... | ..... | 0,365 |
| 1/8 | ..... | ..... | ..... | 7 6/10 | ..... | ..... | ..... | 0,457 |
| 1/6 | ..... | ..... | 1 oder | 10 | ..... | ..... | ..... | 0,609 |
| 1/5 | ..... | ..... | 1 1/4 | 12 1/5 | ..... | ..... | ..... | 0,731 |
| 1/4 | ..... | ..... | 1 1/2 | 15 | ..... | ..... | ..... | 0,913 |
| 1/3 | ..... | ..... | 2 | 20 3/10 | ..... | ..... | ..... | 1,218 |
| 1/2 | ..... | ..... | 3 | 30 1/2 | ..... | ..... | ..... | 1,827 |
| 2/3 | ..... | ..... | 4 | 40 6/10 | ..... | ..... | ..... | 2,436 |
| 3/4 | ..... | ..... | 4 1/2 | 45 6/10 | ..... | ..... | ..... | 2,739 |
| 1 | ..... | ..... | 6 1/10 | 61 | ..... | ..... | ..... | 3,654 |
| 2 | ..... | 1,21 | 12 2/10 | 121 | ..... | ..... | ..... | 7,308 |
| 3 | ..... | 1,83 | 18 3/10 | 183 | ..... | ..... | 1 + | 0,962 |
| 4 | ..... | 2,44 | 24 4/10 | 244 | ..... | ..... | 1 + | 4,616 |
| 5 | ..... | 3,04 | 30 4/10 | 304 | ..... | ..... | 1 + | 8,270 |
| 6 | ..... | 3,65 | 36 1/2 | 365 | ..... | ..... | 2 + | 1,924 |
| 7 | ..... | 4,26 | 42 6/10 | 426 | ..... | ..... | 2 + | 5,578 |
| 8 | ..... | 4,88 | 48 8/10 | 488 | ..... | ..... | 2 + | 9,232 |
| 9 | ..... | 5,48 | 54 8/10 | 548 | ..... | ..... | 3 + | 2,886 |
| 10 | ..... | 6,09 | 61 | 609 | ..... | ..... | 3 + | 6,540 |
| 11 | ..... | 6,70 | 67 | 670 | ..... | ..... | 4 + | 0,194 |
| 12 | ..... | 7,30 | 73 | 730 | ..... | ..... | 4 + | 3,848 |
| 13 | ..... | 7,91 | 79 1/10 | 791 | ..... | ..... | 4 + | 7,502 |
| 14 | ..... | 8,52 | 85 2/10 | 852 | ..... | ..... | 5 + | 1,156 |
| 15 | ..... | 9,12 | 91 2/10 | 912 | ..... | ..... | 5 + | 4,809 |
| 16 | ..... | 9,73 | 97 3/10 | 973 | ..... | ..... | 5 + | 8,463 |
| 17 | 1,034 | 10,34 | 103 1/10 | 1034 | ..... | ..... | 6 + | 2,117 |
| 18 | 1,095 | 11 | 109 1/2 | 1095 | ..... | ..... | 6 + | 5,771 |
| 19 | 1,156 | 11,56 | 115 6/10 | 1156 | ..... | ..... | 6 + | 9.425 |
| Scrupel 1 | 1,218 | 12,18 | 121 8/10 | 1218 | ..... | ..... | 7 + | 3,079 |
| 1 1/2 | 1,827 | 18,27 | 182 7/10 | 1827 | ..... | 1 | + | 9,619 |
| 2 | 2,436 | 24,36 | 243 6/10 | 2436 | ..... | 1 + | 4 + | 6,159 |
| Drachm. 1 | 3,654 | 36,54 | 365 4/10 | 3654 | ..... | 2 + | 1 + | 9,239 |
| 2 | 7,208 | 72,08 | 720 8/10 | 7208 | ..... | 4 + | 3 + | 8,479 |
| 3 | 10,96 | 109,6 | 1096 | .... | ..... | 6 + | 5 + | 7,718 |
| 4 | 14,61 | 146,1 | 1461 | .... | ..... | 8 + | 7 + | 6,958 |
| 5 | 18,27 | 182,7 | 1827 | .... | 1 | + | 9 + | 6,197 |
| 7 | 21,92 | 219,2 | 2192 | .... | 1 + | 3 + | 1 + | 5,437 |
| | 25.58 | 255,8 | 2558 | .... | 1 + | 5 + | 3 + | 4,676 |

| Preuss. Medicinal-gewicht. | Grammen. | Decigrammen. | Centigrammen. | Milligrammen. | Loth. | Quentchen. | Cent. | Korn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Unze 1 | 29,23 | 292,3 | 2923 | .... | 1 + | 7 + | 5 + | 3,916 |
| 2 | 58,46 | 584,6 | 5846 | .... | 3 + | 5 | + | 7,832 |
| 3 | 87,69 | 876,9 | 8769 | .... | 5 + | 2 + | 6 + | 1,749 |
| 4 | 116,92 | 1169,2 | 11692 | .... | 7 | + | 1 + | 5,665 |
| 5 | 146,16 | 1461,6 | 14616 | .... | 8 + | 7 + | 6 + | 9,581 |
| 6 | 175,39 | 1753,9 | 17539 | .... | 10 + | 5 + | 2 + | 3,497 |
| 7 | 204,62 | 2046,2 | 20462 | .... | 12 + | 2 + | 7 + | 7,414 |
| 8 | 233,85 | 2338,5 | 23385 | .... | 14 | + | 3 + | 1,330 |
| 9 | 263,09 | 2630,9 | 26309 | .... | 15 + | 7 + | 8 + | 5,246 |
| 10 | 292,32 | 2923,2 | 29232 | .... | 17 + | 5 + | 3 + | 9,163 |
| 11 | 321,55 | 3215,5 | 32155 | .... | 19 + | 2 + | 9 + | 3,079 |
| 12 | 350,78 | 3507,8 | 35078 | .... | 21 | + | 4 + | 6,995 |
| 13 | 380,01 | 3800,1 | 38001 | .... | 22 + | 8 | + | 0,911 |
| 14 | 409,24 | 4092,4 | 40924 | .... | 24 + | 5 + | 5 + | 4,828 |
| 15 | 438,48 | 4384,8 | 43848 | .... | 26 + | 3 | · + | 8,744 |
| 16 | 467,71 | 4677,1 | 46771 | .... | 28 | + | 6 + | 2,660 |

## IV. Tabelle zur Verwandlung

des neuen preussischen Civilgewichts in Grammengewicht und früheres preussisches Medicinalgewicht.

| Preuss. Civilgewicht. | Grammen. | Decigrammen. | Centigrammen. | Milligrammen. | Medicinalgewicht. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Unzen. | Drachmen. | Scrupel. | Grane. |
| Korn 1 | ..... | ..... | ..... | 16 2/3 | .... | .... | .... | 0,27 |
| 2 | ..... | ..... | ..... | 33 1/3 | .... | .... | .... | 0,54 |
| 3 | ..... | ..... | 5 | 50 | .... | .... | .... | 0,82 |
| 4 | ..... | ..... | 6 2/3 | 66,6 | .... | .... | .... | 1,09 |
| 5 | ..... | ..... | 8 1/3 | 83,3 | .... | .... | .... | 1,36 |
| 6 | ..... | 1 | 10 | 100 | .... | .... | .... | 1,64 |
| 7 | ..... | 1,166 | 11 2/3 | 116,6 | .... | .... | .... | 1,91 |
| 8 | ..... | 1,133 | 13 1/3 | 133,3 | .... | .... | .... | 2,19 |
| 9 | ..... | 1 1/2 | 15 | 150 | .... | .... | .... | 2,46 |
| Cent 1 | ..... | 1,66 | 16,6 | 166 | .... | .... | .... | 2,73 |
| 2 | ..... | 3,33 | 33,3 | 333 | .... | .... | .... | 5,47 |
| 3 | ..... | 5 | 50 | 500 | .... | .... | .... | 8,21 |
| 4 | ..... | 6,66 | 66,6 | 666 | .... | .... | .... | 10,95 |
| 5 | ..... | 8,33 | 83,3 | 833 | .... | .... | .... | 13,68 |
| 6 | 1 | 10 | 100 | 1000 | .... | .... | .... | 16,43 |

| Preuss. Civilgewicht. | Grammen. | Decigrammen. | Centigrammen. | Milligrammen. | Medicinalgewicht. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Unzen. | Drachmen. | Scrupel. | Grane. |
| Cent 7 | 1,166 | 11,66 | 116,6 | ..... | .... | .... | .... | 19,16 |
| 8 | 1,333 | 13,33 | 133,3 | ..... | .... | .... | .... | 21,90 |
| 9 | 1½ | 15 | 150 | ..... | .... | .... | .... | 24,64 |
| Quentch. 1 | 1⅔ | 16,66 | 166,6 | ..... | .... | .... | .... | 27,37 |
| 2 | 3⅓ | 33,33 | 333,3 | ..... | .... | .... | 2 + | 14,74 |
| 3 | 5 | 50 | 500 | ..... | .... | 1 | + | 22,12 |
| 4 | 6⅔ | 66,66 | ..... | ..... | .... | 1 + | 2 + | 9,49 |
| 5 | 8⅓ | 83,33 | ..... | ..... | .... | 2 | + | 16,87 |
| 6 | 10 | 100 | ..... | ..... | .... | 2 + | 2 + | 4,24 |
| 7 | 11⅔ | 116,6 | ..... | ..... | .... | 3 | + | 11,62 |
| 8 | 13⅓ | 133,3 | ..... | ..... | .... | 3 | + | 39 |
| 9 | 15 | 150 | ..... | ..... | .... | 4 | + | 36 |
| Loth 1 | 16⅔ | ..... | ..... | ..... | .... | 4 + | 1 + | 13,74 |
| 2 | 33⅓ | ..... | ..... | ..... | 1 + | 1 | + | 7,48 |
| 3 | 50 | ..... | ..... | ..... | 1 + | 5 + | 2 + | 1,22 |
| 4 | 66⅔ | ..... | ..... | ..... | 2 + | 2 | + | 14,96 |
| 5 | 83⅓ | ..... | ..... | ..... | 2 + | 6 + | 2 + | 8,70 |
| 6 | 100 | ..... | ..... | ..... | 3 + | 3 + | 1 + | 2,44 |
| 7 | 116⅔ | ..... | ..... | ..... | 3 + | 7 + | 2 + | 16,18 |
| 8 | 133⅓ | ..... | ..... | ..... | 4 + | 4 + | 1 + | 10,00 |
| 9 | 150 | ..... | ..... | ..... | 5 + | 1 | + | 3,66 |
| 10 | 166⅔ | ..... | ..... | ..... | 5 + | 5 + | 1 + | 17,40 |
| 11 | 183⅓ | ..... | ..... | ..... | 6 + | 2 | + | 11,14 |
| 12 | 200 | ..... | ..... | ..... | 6 + | 6 + | 2 + | 4,88 |
| 13 | 216⅔ | ..... | ..... | ..... | 7 + | 3 | + | 18,62 |
| 14 | 233⅓ | ..... | ..... | ..... | 7 + | 7 + | 2 + | 12,36 |
| 15 | 250 | ..... | ..... | ..... | 8 + | 4 + | 1 + | 6,10 |
| 16 | 266⅔ | ..... | ..... | ..... | 9 | + | 2 + | 19,84 |
| 17 | 283⅓ | ..... | ..... | ..... | 9 + | 5 + | 1 + | 13,58 |
| 18 | 300 | ..... | ..... | ..... | 10 + | 2 | + | 7,32 |
| 19 | 316⅔ | ..... | ..... | ..... | 10 + | 6 + | 2 + | 1,06 |
| 20 | 333⅓ | ..... | ..... | ..... | 11 + | 3 | + | 14,80 |
| 21 | 350 | ..... | ..... | ..... | 11 + | 7 + | 2 + | 8,54 |
| 22 | 366⅔ | ..... | ..... | ..... | 12 + | 4 + | 1 + | 2,28 |
| 23 | 383⅓ | ..... | ..... | ..... | 13 | + | 2 + | 16,02 |
| 24 | 400 | ..... | ..... | ..... | 13 + | 5 + | 1 + | 9,76 |
| 25 | 416⅔ | ..... | ..... | ..... | 14 + | 2 | + | 3,50 |
| 26 | 433⅓ | ..... | ..... | ..... | 14 + | 6 + | 1 + | 17,24 |
| 27 | 450 | ..... | ..... | ..... | 15 + | 3 | + | 10,98 |
| 28 | 466⅔ | ..... | ..... | ..... | 15 + | 7 + | 2 + | 4,72 |
| 29 | 483⅓ | ..... | ..... | ..... | 16 + | 4 | + | 18,46 |
| 1 Pfund = 30 | 500 | ..... | ..... | ..... | 17 | + | 2 + | 12,20 |

# V. Reductionstabelle

der Aräometergrade von Baumé*), Cartier und Beck auf specifische Gewichte bei $12^{1}/_{2}{}^{0}$ C. Temperatur.

## 1) Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

| Grade. | Baumé. | Beck. | Grade. | Baumé. | Beck. | Grade. | Baumé | Beck. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,000 | 1,0000 | 26 | 1,221 | 1,1806 | 52 | 1,566 | 1,4407 |
| 1 | 1,007 | 1,0059 | 27 | 1,231 | 1,1888 | 53 | 1,583 | 1,4530 |
| 2 | 1,014 | 1,0119 | 28 | 1,242 | 1,1972 | 54 | 1,601 | 1,1655 |
| 3 | 1,022 | 1,0180 | 29 | 1,252 | 1,2057 | 55 | 1,618 | 1,4783 |
| 4 | 1,029 | 1,0241 | 30 | 1,261 | 1,2143 | 56 | 1,638 | 1,4912 |
| 5 | 1,036 | 1,0303 | 31 | 1,275 | 1,2230 | 57 | 1,659 | 1,5044 |
| 6 | 1,044 | 1,0366 | 32 | 1,286 | 1,2319 | 58 | 1,678 | 1,5179 |
| 7 | 1,052 | 1,0429 | 33 | 1,298 | 1,2409 | 59 | 1,698 | 1,5315 |
| 8 | 1,060 | 1,0494 | 34 | 1,309 | 1,2500 | 60 | 1,718 | 1,5454 |
| 9 | 1,067 | 1,0559 | 35 | 1,321 | 1,2593 | 61 | 1,739 | 1,5596 |
| 10 | 1,075 | 1,0625 | 36 | 1,334 | 1,2687 | 62 | 1,760 | 1,5741 |
| 11 | 1,083 | 1,0692 | 37 | 1,346 | 1,2782 | 63 | 1,782 | 1,5888 |
| 12 | 1,091 | 1,0759 | 38 | 1,359 | 1,2879 | 64 | 1,804 | 1,6038 |
| 13 | 1,100 | 1,0828 | 39 | 1,372 | 1,2977 | 65 | 1,827 | 1,6190 |
| 14 | 1,106 | 1,0897 | 40 | 1,384 | 1,3077 | 66 | 1,850 | 1,6346 |
| 15 | 1,116 | 1,0968 | 41 | 1,398 | 1,3178 | 67 | 1,874 | 1,6505 |
| 16 | 1,125 | 1,1039 | 42 | 1,412 | 1,3281 | 68 | 1,898 | 1,6667 |
| 17 | 1,134 | 1,1111 | 43 | 1,426 | 1,3386 | 69 | 1,922 | 1,6832 |
| 18 | 1,143 | 1,1184 | 44 | 1,440 | 1,3492 | 70 | 1,947 | 1,7000 |
| 19 | 1,152 | 1,1258 | 45 | 1,454 | 1,3600 | 71 | 1,973 | 1,7172 |
| 20 | 1,162 | 1,1333 | 46 | 1,470 | 1,3710 | 72 | 2,000 | 1,7347 |
| 21 | 1,171 | 1,1409 | 47 | 1,485 | 1,3821 | 73 | .... | 1,7526 |
| 22 | 1,180 | 1,1489 | 48 | 1,501 | 1,3934 | 74 | .... | 1,7708 |
| 23 | 1,190 | 1,1565 | 49 | 1,516 | 1,4050 | 75 | .... | 1,7895 |
| 24 | 1,199 | 1,1644 | 50 | 1,532 | 1,4167 | 76 | .... | 1,8085 |
| 25 | 1,210 | 1,1724 | 51 | 1,549 | 1,4286 | | | |

*) Die Aräometer von Baumé (Apotheker und Professor der Chemie in Paris, starb, 76 Jahr alt, 1801) haben noch jetzt eine ausgebreitete Anwendung. Das eine ist für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser, das andere für leichtere bestimmt. Die Fundamentalpunkte für das erstere bestimmte Baumé durch reines Wasser und eine Lösung von 15 Th. trockenen Kochsalzes in 85 Th. Wasser, theilte den Abstand in 15 gleiche Theile und trug noch 55 solcher Theile auf das untere Ende der Scala. Für das zweite gaben die Fundamentalpunkte reines Wasser und eine Lösung von 1 Th. Kochsalz und 9 Th. Wasser. Den Abstand zwischen beiden theilte Baumé in 10 gleiche Theile, bezeichnete den untersten mit 0, den obersten (dem specifischen Gewichte des Wassers entsprechenden) mit 10, und trug nun noch 10 solcher Theile auf das obere Ende der Scala. Die Temperatur dabei war die mittlere der Luft ohne nähere Bestimmung.

## 2) Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

| Grade. | Baumé. | Cartier. | Beck. | Grade. | Baumé. | Cartier. | Beck. | Grade. | Baumé. | Cartier. | Beck. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | .... | .... | 1,0000 | 22 | 0,921 | 0,921 | 0,8854 | 44 | 0,802 | .... | 0,7944 |
| 1 | .... | .... | 0,9941 | 23 | 0,915 | 0,914 | 0,8808 | 45 | 0,800 | .... | 0,7907 |
| 2 | .... | .... | 0,9883 | 24 | 0,909 | 0,908 | 0,8762 | 46 | 0,796 | .... | 0,7871 |
| 3 | .... | .... | 0,9826 | 25 | 0,903 | 0,901 | 0,8717 | 47 | 0,791 | .... | 0,7834 |
| 4 | .... | .... | 0,9770 | 26 | 0,898 | 0,895 | 0,8673 | 48 | 0,787 | .... | 0,7800 |
| 5 | .... | .... | 0,9714 | 27 | 0,892 | 0,889 | 0,8629 | 49 | 0,782 | .... | 0,7763 |
| 6 | .... | .... | 0,9659 | 28 | 0,886 | 0,883 | 0,8585 | 50 | 0,778 | .... | 0,7727 |
| 7 | .... | .... | 0,9604 | 29 | 0,881 | 0,877 | 0,8542 | 51 | 0,773 | .... | 0,7692 |
| 8 | .... | .... | 0,9550 | 30 | 0,875 | 0,871 | 0,8500 | 52 | 0,769 | .... | 0,7658 |
| 9 | .... | .... | 0,9497 | 31 | 0,870 | 0,865 | 0,8457 | 53 | 0,765 | .... | 0,7623 |
| 10 | 1,000 | .... | 0,9444 | 32 | 0,864 | 0,859 | 0,8115 | 54 | 0,760 | .... | 0,7589 |
| 11 | 0,993 | .... | 0,9392 | 33 | 0,859 | 0,853 | 0,8374 | 55 | 0,756 | .... | 0,7556 |
| 12 | 0,986 | 0,992 | 0,9340 | 34 | 0,854 | 0,848 | 0,8333 | 56 | 0,752 | .... | 0,7522 |
| 13 | 0,979 | 0,985 | 0,9289 | 35 | 0,849 | 0,842 | 0,8292 | 57 | 0,748 | .... | 0,7489 |
| 14 | 0,972 | 0,977 | 0,9239 | 36 | 0,844 | 0,837 | 0,8252 | 58 | 0,744 | .... | 0,7456 |
| 15 | 0,966 | 0,970 | 0,9189 | 37 | 0,838 | 0,831 | 0,8212 | 59 | 0,739 | .... | 0,7423 |
| 16 | 0,959 | 0,962 | 0,9139 | 38 | 0,833 | 0,826 | 0,8173 | 60 | 0,735 | .... | 0,7391 |
| 17 | 0,952 | 0,955 | 0,9090 | 39 | 0,829 | 0,821 | 0,8133 | | | | |
| 18 | 0,946 | 0,948 | 0,9042 | 40 | 0,824 | 0,815 | 0,8095 | | | | |
| 19 | 0,940 | 0,941 | 0,8994 | 41 | 0,819 | 0,810 | 0,8061 | | | | |
| 20 | 0,933 | 0,934 | 0,8947 | 42 | 0,814 | 0,805 | 0,8018 | | | | |
| 21 | 0,927 | 0,928 | 0,8900 | 43 | 0,809 | 0,800 | 0,7981 | | | | |

## VI. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei $15{,}55^0$ C. nach Fownes.

| Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. | Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. | Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. | Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. | Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. | Spec. Gew. bei $15{,}55^0$ C. | Gewichts-procent-gehalt an Alkohol. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,9991 | 0,5 | 0,9753 | 17 | 0,9511 | 34 | 0,9160 | 51 | 0,8769 | 68 | 0,8357 | 85 |
| 9981 | 1 | 9741 | 18 | 9490 | 35 | 9135 | 52 | 8745 | 69 | 8331 | 86 |
| 9965 | 2 | 9728 | 19 | 9470 | 36 | 9113 | 53 | 8721 | 70 | 8305 | 87 |
| 9947 | 3 | 9716 | 20 | 9452 | 37 | 9090 | 54 | 8696 | 71 | 8279 | 88 |
| 9930 | 4 | 9704 | 21 | 9434 | 38 | 9069 | 55 | 8672 | 72 | 8254 | 89 |
| 9914 | 5 | 9691 | 22 | 9416 | 39 | 9047 | 56 | 8649 | 73 | 8228 | 90 |
| 9898 | 6 | 9678 | 23 | 9396 | 40 | 9022 | 57 | 8625 | 74 | 8199 | 91 |
| 9884 | 7 | 9665 | 24 | 9376 | 41 | 9001 | 58 | 8603 | 75 | 8172 | 92 |
| 9869 | 8 | 9652 | 25 | 9356 | 42 | 8979 | 59 | 8581 | 76 | 8145 | 93 |
| 9855 | 9 | 9638 | 26 | 9335 | 43 | 8956 | 60 | 8557 | 77 | 8118 | 94 |
| 9841 | 10 | 9623 | 27 | 9314 | 44 | 8932 | 61 | 8533 | 78 | 8089 | 95 |
| 9828 | 11 | 9609 | 28 | 9292 | 45 | 8908 | 62 | 8508 | 79 | 8061 | 97 |
| 9815 | 12 | 9593 | 29 | 9270 | 46 | 8886 | 63 | 8483 | 80 | 8031 | 97 |
| 9802 | 13 | 9578 | 30 | 9249 | 47 | 8863 | 64 | 8459 | 81 | 8001 | 98 |
| 9789 | 14 | 9560 | 31 | 9228 | 48 | 8840 | 65 | 8434 | 82 | 7969 | 99 |
| 9778 | 15 | 9544 | 32 | 9206 | 49 | 8816 | 66 | 8408 | 83 | 7938 | 100 |
| 9776 | 16 | 9528 | 33 | 9184 | 50 | 8793 | 67 | 8382 | 84 | | |

## VII. Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure

bei verschiedenem Gehalte an $HO\,SO^3$ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15 ° C. nach Bineau.

| Säure-hydrat. | Spec. Gew. | Wasser-freie Säure. | Säure-hydrat. | Spec. Gew. | Wasser-freie Säure. | Säure-hydrat. | Spec. Gew. | Wasser-freie Säure. | Säure-hydrat. | Spec. Gew. | Wasser-freie Säure. | Säure-hydrat. | Spec. Gew. | Wasser-freie Säure. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1,8426 | 81,63 | 80 | 1,734 | 65,30 | 60 | 1,501 | 48,98 | 40 | 1,306 | 32,65 | 20 | 1,144 | 16,32 |
| 99 | 1,842 | 80,81 | 79 | 1,722 | 64,48 | 59 | 1,490 | 48,16 | 39 | 1,2976 | 31,83 | 19 | 1,136 | 15,51 |
| 98 | 1,8406 | 80,00 | 78 | 1,710 | 63,67 | 58 | 1,480 | 47,34 | 38 | 1,289 | 31,02 | 18 | 1,129 | 14,69 |
| 97 | 1,840 | 79,18 | 77 | 1,698 | 62,85 | 57 | 1,469 | 46,53 | 37 | 1,281 | 30,20 | 17 | 1,121 | 13,87 |
| 96 | 1,8384 | 78,36 | 76 | 1,686 | 62,04 | 56 | 1,4586 | 45,71 | 36 | 1,272 | 29,38 | 16 | 1,1136 | 13,06 |
| 95 | 1.8376 | 77,55 | 75 | 1,675 | 61,22 | 55 | 1,448 | 44,89 | 35 | 1,264 | 28,57 | 15 | 1,106 | 12,24 |
| 94 | 1,8356 | 76,73 | 74 | 1,663 | 60,40 | 54 | 1,438 | 44,07 | 34 | 1,256 | 27,75 | 14 | 1,098 | 11,42 |
| 93 | 1,834 | 75,91 | 73 | 1,651 | 59,59 | 53 | 1,428 | 43,26 | 33 | 1,2476 | 26,94 | 13 | 1,091 | 10,61 |
| 92 | 1,831 | 75,10 | 72 | 1,639 | 58,77 | 52 | 1,418 | 42,45 | 32 | 1,239 | 26,12 | 12 | 1,083 | 9,79 |
| 91 | 1,827 | 74,28 | 71 | 1,637 | 57,95 | 51 | 1,408 | 41,63 | 31 | 1,231 | 25,50 | 11 | 1,0756 | 8,98 |
| 90 | 1,822 | 73,47 | 70 | 1,615 | 57,14 | 50 | 1,398 | 40,81 | 30 | 1,223 | 24,68 | 10 | 1,068 | 8,16 |
| 89 | 1.816 | 72.65 | 69 | 1,604 | 56,32 | 49 | 1,3886 | 40,00 | 29 | 1,215 | 23,67 | 9 | 1.061 | 7,34 |
| 88 | 1,809 | 71,83 | 68 | 1,592 | 55,59 | 48 | 1,379 | 39,18 | 28 | 1,2066 | 22,85 | 8 | 1,0536 | 6,53 |
| 87 | 1,802 | 71,02 | 67 | 1,580 | 54,69 | 47 | 1,370 | 38,36 | 27 | 1,198 | 22,03 | 7 | 1,0464 | 5,71 |
| 86 | 1,794 | 70,10 | 66 | 1,578 | 53,87 | 46 | 1,361 | 37,55 | 26 | 1,190 | 21,22 | 6 | 1,039 | 4,89 |
| 85 | 1,786 | 69,38 | 65 | 1,557 | 53,05 | 45 | 1,351 | 36,73 | 25 | 1,182 | 20,40 | 5 | 1,032 | 4,08 |
| 84 | 1,777 | 68,57 | 64 | 1,545 | 52,24 | 44 | 1,342 | 35,82 | 24 | 1,174 | 19,58 | 4 | 1,0256 | 3,26 |
| 83 | 1,767 | 67,75 | 63 | 1,534 | 51,42 | 43 | 1,333 | 35,10 | 23 | 1,167 | 18,77 | 3 | 1,019 | 2,445 |
| 82 | 1,756 | 66,94 | 62 | 1,523 | 50,61 | 42 | 1,324 | 34,28 | 22 | 1,159 | 17,95 | 2 | 1,013 | 1,63 |
| 81 | 1,745 | 66,12 | 61 | 1,512 | 49,79 | 41 | 1,315 | 33,47 | 21 | 1,1516 | 17,14 | 1 | 1,0064 | 0,816 |

## VIII. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem spec. Gewicht bei 15,55 ⁰ C. nach Ure.

| Spec. Gewicht. | Säure-procente. | Spec Gewicht. | Säure-procente. | Spec. Gewicht. | Säure-procente. | Spec. Gewicht. | Säure-procente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,500 | 79,7 | 1,419 | 59,8 | 1,295 | 39,8 | 1,140 | 19,9 |
| 1,498 | 78,9 | 1,415 | 59,0 | 1,289 | 39,0 | 1,134 | 19,1 |
| 1,496 | 78,1 | 1,411 | 58,2 | 1,283 | 38,3 | 1,129 | 18,3 |
| 1,494 | 77,3 | 1,406 | 57,4 | 1,276 | 37,5 | 1,123 | 17,5 |
| 1,491 | 76,5 | 1,402 | 56,6 | 1,270 | 36,7 | 1,117 | 16,7 |
| 1,488 | 75,7 | 1,398 | 55,8 | 1,264 | 35,9 | 1,111 | 15,9 |
| 1,485 | 74,9 | 1,394 | 55,0 | 1,258 | 35,1 | 1,105 | 15,1 |
| 1,482 | 74,1 | 1,388 | 54,2 | 1,252 | 34,3 | 1,099 | 14,3 |
| 1,479 | 73,3 | 1,383 | 53,4 | 1,246 | 33,5 | 1,093 | 13,5 |
| 1,476 | 72,5 | 1,378 | 52,6 | 1,240 | 32,7 | 1,088 | 12,7 |
| 1,473 | 71,7 | 1,373 | 51,8 | 1,234 | 31,9 | 1,082 | 11,9 |
| 1,470 | 70,9 | 1,368 | 51,1 | 1,228 | 31,1 | 1,076 | 11,2 |
| 1,467 | 70,1 | 1,363 | 50,2 | 1,221 | 30,3 | 1,071 | 10,4 |
| 1,464 | 69,3 | 1,358 | 49,4 | 1,215 | 29,5 | 1,065 | 9,6 |
| 1,460 | 68,5 | 1,353 | 48,6 | 1,208 | 28,7 | 1,059 | 8,8 |
| 1,457 | 67,7 | 1,348 | 47,8 | 1,202 | 27,9 | 1,054 | 8,0 |
| 1,453 | 66,9 | 1,343 | 47,0 | 1,196 | 27,1 | 1,048 | 7,2 |
| 1,450 | 66,1 | 1,338 | 46,2 | 1,189 | 26,3 | 1,043 | 6,4 |
| 1,446 | 65,3 | 1,332 | 45,4 | 1,183 | 25,5 | 1,037 | 5,6 |
| 1,442 | 64,5 | 1,327 | 44,6 | 1,177 | 24,7 | 1,032 | 4,8 |
| 1,439 | 63,8 | 1,322 | 43,8 | 1,171 | 23,9 | 1,027 | 4,0 |
| 1,435 | 63,0 | 1,316 | 43,0 | 1,165 | 23,1 | 1,021 | 3,2 |
| 1,431 | 62,2 | 1,311 | 42,2 | 1,159 | 22,3 | 1,016 | 2,4 |
| 1,427 | 61,4 | 1,306 | 41,4 | 1,153 | 21,5 | 1,011 | 1,6 |
| 1,423 | 60,6 | 1,300 | 40,6 | 1,146 | 20,7 | 1,005 | 0,8 |

Mit Benutzung dieser sowie der vorhergehenden und nachfolgenden Tabelle ist es leicht, das Aequivalent irgend einer verdünnten Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure zu berechnen. Man bedürfe z. B. zur Ausführung irgend einer Zersetzung 1 Aeq. reine Schwefelsäure ($SO^3 = 40$) oder 1 Vielfaches oder einen Bruchtheil davon, und wolle dazu gewöhnliche englische Schwefelsäure verwenden, deren spec. Gewicht man bei 15⁰ C. = 1,834 gefunden habe, deren Säuregehalt daher nach Tabelle VII = 74,91 % ist, so ist die Rechnung folgende: 75,91 : 100 = 40 : x, also $\frac{100 \times 40}{75,91} = 52,69$, d. h. in 52,69 Gewichtstheilen solcher Säure ist genau 1 Aeq. oder 40 Gewichtstheile reine Säure enthalten. — Officinelle Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. enthält in 100 Th. 25 Th. wirkliche Säure, das Aequivalent solcher Säure ist somit 216, denn 25 : 100 = 54 : 216. 3 Aeq. = 324 Silber bedürfen zur Oxydation und Auflösung 4 Aeq. Salpetersäure folglich von der officinellen Säure 216 × 4 = 864 Gewichtstheile. Dieselbe Menge von letzterer Säure ist auch zur Oxydation und Auflösung von 3 Aeq. Kupfer = 95,1 Gewichtstheilen erforderlich. Nun sind in einem Doppelthaler sehr nahe 550 Grane Silber und 60 Grane Kupfer enthalten, folglich wird man zur Auflösung eines solchen an officineller Salpetersäure bedürfen 1467 + 546 = 2013 Grane oder, in Berücksichtigung, dass etwas verdunstet, sehr nahe 4½ Unzen.

## IX. Tabelle über den Gehalt

der flüssigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und trocknem Chlorwasserstoff bei verschiedenem spec. Gewicht bei 15,55 ⁰ C. nach Ure.

| Spec. Gewicht. | Chlorgehalt. | Salzsäuregas. | Spec. Gewicht. | Chlorgehalt. | Salzsäuregas. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2000 | 39,675 | 40,777 | 1,1226 | 24,202 | 24,874 |
| 1,1982 | 39,278 | 40,369 | 1,1206 | 23,805 | 24,466 |
| 1,1964 | 38,882 | 39,961 | 1,1185 | 23,408 | 24,058 |
| 1,1946 | 38,485 | 39,554 | 1,1164 | 23,012 | 23,650 |
| 1,1928 | 38,089 | 39,146 | 1,1143 | 22,615 | 23,242 |
| 1,1910 | 37,692 | 38,738 | 1,1123 | 22,218 | 22,834 |
| 1,1893 | 37,296 | 38,330 | 1,1102 | 21,822 | 22,426 |
| 1,1875 | 36,900 | 37,923 | 1,1082 | 21,425 | 22,019 |
| 1,1857 | 36,503 | 37,516 | 1,1061 | 21,028 | 21,611 |
| 1,1846 | 36,107 | 37,108 | 1,1041 | 20,632 | 21,203 |
| 1,1822 | 35,707 | 36,700 | 1,1020 | 20,235 | 20,796 |
| 1,1802 | 35,310 | 36,292 | 1,1000 | 19,837 | 20,388 |
| 1,1782 | 34,913 | 35,884 | 1,0980 | 19,440 | 19,980 |
| 1,1762 | 34,517 | 35,476 | 1,0960 | 19,044 | 19,572 |
| 1,1741 | 34,121 | 35,068 | 1,0939 | 18,647 | 19,165 |
| 1,1721 | 33,724 | 34,660 | 1,0919 | 18,250 | 18,757 |
| 1,1701 | 33.328 | 34,252 | 1,0899 | 17,854 | 18,349 |
| 1,1681 | 32,931 | 33,845 | 1,0879 | 17.457 | 17,941 |
| 1,1661 | 32,535 | 33,437 | 1,0859 | 17,060 | 17,534 |
| 1,1641 | 32.136 | 33,029 | 1,0838 | 16,664 | 17,126 |
| 1,1620 | 31,746 | 32,621 | 1,0818 | 16,267 | 16,718 |
| 1,1599 | 31,343 | 32,213 | 1,0798 | 15,870 | 16,310 |
| 1,1578 | 30,946 | 31,805 | 1,0778 | 15,474 | 15,902 |
| 1,1557 | 30,550 | 31,398 | 1,0758 | 15.077 | 15,494 |
| 1,1537 | 30,153 | 30,990 | 1,0738 | 14,680 | 15,087 |
| 1,1515 | 29,757 | 30,582 | 1,0718 | 14,284 | 14,679 |
| 1,1494 | 29,361 | 30,174 | 1,0697 | 13,887 | 14,271 |
| 1,1473 | 28,964 | 29,767 | 1,0677 | 13,490 | 13,863 |
| 1,1452 | 28,567 | 29,359 | 1,0657 | 13,094 | 13.456 |
| 1,1431 | 28,171 | 28,951 | 1,0637 | 12,697 | 13,049 |
| 1,1410 | 27,772 | 28,544 | 1,0617 | 12,300 | 12,641 |
| 1,1389 | 27,376 | 28,136 | 1,0597 | 11.903 | 12,233 |
| 1,1369 | 26,979 | 27,728 | 1,0577 | 11,506 | 11.825 |
| 1,1349 | 26,583 | 27.321 | 1,0557 | 11,109 | 11,418 |
| 1,1328 | 26,186 | 26,913 | 1,0537 | 10,712 | 11,010 |
| 1,1308 | 25,789 | 26,505 | 1,0517 | 10,316 | 10,602 |
| 1,1287 | 25,392 | 26,098 | 1,0497 | 9,919 | 10,194 |
| 1,1267 | 24,996 | 25,690 | 1,0477 | 9,522 | 9,786 |
| 1,1217 | 24,599 | 25,282 | 1,0457 | 9,126 | 9,379 |

| Spec. Gewicht. | Chlorgehalt. | Salzsäuregas. | Spec. Gewicht. | Chlorgehalt. | Salzsäuregas |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,0437 | 8,729 | 8,971 | 1,0220 | 4,365 | 4,486 |
| 1,0417 | 8,332 | 8,563 | 1,0200 | 3,968 | 4,078 |
| 1,0397 | 7,935 | 8,155 | 1,0180 | 3,571 | 3,670 |
| 1,0377 | 7,538 | 7,747 | 1,0160 | 3,174 | 3,262 |
| 1,0357 | 7,141 | 7,340 | 1,0140 | 2,778 | 2,854 |
| 1,0337 | 6,745 | 6,932 | 1,0120 | 2,381 | 2,417 |
| 1,0318 | 6,348 | 6,524 | 1,0100 | 1,984 | 2,039 |
| 1,0298 | 5,951 | 6,116 | 1,0080 | 1,588 | 1,631 |
| 1,0279 | 5,554 | 5,709 | 1,0060 | 1,191 | 1,124 |
| 1,0259 | 5,158 | 5,301 | 1,0040 | 0,795 | 0,816 |
| 1,0239 | 4,762 | 4,893 | 1,0020 | 0,397 | 0,408 |

## X. Tabelle über den Gehalt

der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 ° C. nach Tünnermann.

| Spec. Gewicht. | Procente. | Spec. Gewicht. | Procente. | Spec. Gewicht. | Procente. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,4285 | 30,220 | 1,2912 | 19,945 | 1,1330 | 9,066 |
| 1,4193 | 29,616 | 1,2843 | 19,341 | 1,1233 | 8,462 |
| 1,4101 | 29,011 | 1,2775 | 18,730 | 1,1137 | 7,857 |
| 1,4011 | 28,407 | 1,2708 | 18,132 | 1,1042 | 7,253 |
| 1,3923 | 27,802 | 1,2642 | 17,528 | 1,0948 | 6,648 |
| 1,3836 | 27,200 | 1,2578 | 16,923 | 1,0855 | 6,044 |
| 1,3751 | 26,594 | 1,2515 | 16,319 | 1,0764 | 5,540 |
| 1,3668 | 25,989 | 1,2453 | 15,814 | 1,0675 | 4,835 |
| 1,3586 | 25,385 | 1,2392 | 15,110 | 1,0587 | 4,231 |
| 1,3505 | 24,780 | 1,2280 | 14,506 | 1,0500 | 3,626 |
| 1,3426 | 24,176 | 1,2178 | 13,901 | 1,0414 | 3,022 |
| 1,3349 | 23,572 | 1,2058 | 13,297 | 1,0330 | 2,418 |
| 1,3273 | 22,967 | 1,1948 | 12,692 | 1,0246 | 1,813 |
| 1,3198 | 22,363 | 1,1841 | 12,088 | 1,0163 | 1,209 |
| 1,3143 | 21,894 | 1,1734 | 11,484 | 1,0081 | 0,604 |
| 1,3125 | 21,758 | 1,1630 | 10,879 | 1,0040 | 0,302 |
| 1,3053 | 21,154 | 1,1528 | 10,275 | | |
| 1,2982 | 20,550 | 1,1428 | 9,670 | | |

## XI. Tabelle über den Gehalt

der Aetzkalilösung an wasserleerem Kali (Kaliumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 $^0$ C. nach Tünnermann.

| Spec. Gewicht. | Kali procente. | Spec. Gewicht. | Kali-procente. | Spec. Gewicht. | Kali-procente. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,3300 | 28,290 | 1,1979 | 18,671 | 1,0819 | 8,487 |
| 1,3131 | 27,158 | 1,1838 | 17,540 | 1,0703 | 7,355 |
| 1,2966 | 26,027 | 1,1702 | 16,408 | 1,0589 | 6,224 |
| 1,2805 | 24,895 | 1,1568 | 15,277 | 1,0478 | 5,002 |
| 1,2648 | 23,764 | 1,1437 | 14,145 | 1,0369 | 3,961 |
| 1,2493 | 22,632 | 1,1308 | 13,013 | 1,0260 | 2,829 |
| 1,2342 | 21,500 | 1,1182 | 11,882 | 1,0153 | 1,697 |
| 1,2268 | 20,935 | 1,1059 | 10,750 | 1,0050 | 0,5658 |
| 1,2122 | 19,803 | 1,0938 | 9,619 | | |

## XII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 $^0$ C. nach G. Th. Gerlach.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,55728 | 51 | 1,39476 | 38 | 1,24575 | 25 | 1,11238 | 12 |
| 1,54108 | 50 | 1,38279 | 37 | 1,23517 | 24 | 1,10258 | 11 |
| 1,53135 | 49 | 1,37082 | 36 | 1,22459 | 23 | 1,09278 | 10 |
| 1,51861 | 48 | 1,35885 | 35 | 1,21402 | 22 | 1,08337 | 9 |
| 1,50588 | 47 | 1,34729 | 34 | 1,20344 | 21 | 1,07396 | 8 |
| 1,49314 | 46 | 1,33573 | 33 | 1,19286 | 20 | 1,06454 | 7 |
| 1,48041 | 45 | 1,32417 | 32 | 1,18265 | 19 | 1,05513 | 6 |
| 1,46807 | 44 | 1,31261 | 31 | 1,17243 | 18 | 1,04572 | 5 |
| 1,45573 | 43 | 1,30105 | 30 | 1,16222 | 17 | 1,03658 | 4 |
| 1,44338 | 42 | 1,28999 | 29 | 1,15200 | 16 | 1,02743 | 3 |
| 1,43104 | 41 | 1,27893 | 28 | 1,14179 | 15 | 1,01829 | 2 |
| 1,41870 | 40 | 1,26787 | 27 | 1,13199 | 14 | 1,00914 | 1 |
| 1,40673 | 39 | 1,25681 | 26 | 1,12219 | 13 | | |

$$\frac{xKOCO^2}{1,466} = xKO.$$

## XIII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von kohlensaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

| Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. |
|---|---|---|---|
| 1,1495 | 14 | 1,07369 | 7 |
| 1,13845 | 13 | 1,06309 | 6 |
| 1,12740 | 12 | 1,05255 | 5 |
| 1,11655 | 11 | 1,04201 | 4 |
| 1,10571 | 10 | 1,03151 | 3 |
| 1,0950 | 9 | 1,02101 | 2 |
| 1,0843 | 8 | 1,0105 | 1 |

$$x NaO CO^2 \times 2,691 = x NaO CO^2 10 HO$$

$$\frac{x NaO CO^2}{1,705} = x NaO.$$

## XIV. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlornatrium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 ° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,20098 | 26 | 1,14315 | 19 | 1,08859 | 12 | 1,03624 | 5 |
| 1,19228 | 25 | 1,13523 | 18 | 1,08097 | 11 | 1,02899 | 4 |
| 1,18404 | 24 | 1,12730 | 17 | 1,07335 | 10 | 1,02174 | 3 |
| 1,17580 | 23 | 1,11938 | 16 | 1,06593 | 9 | 1,01450 | 2 |
| 1,16755 | 22 | 1,11146 | 15 | 1,05851 | 8 | 1,00725 | 1 |
| 1,15931 | 21 | 1,10384 | 14 | 1,05108 | 7 | | |
| 1,15107 | 20 | 1,09622 | 13 | 1,04366 | 6 | | |

## XV. Tabelle über den Gehalt

einer Lösung von Chlorammonium an aufgelöstem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. | Spec. Gewicht. | Salzprocente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,07375 | 26 | 1,05648 | 19 | 1,03658 | 12 | 1,01580 | 5 |
| 1,07304 | 25 | 1,05367 | 18 | 1,03370 | 11 | 1,01264 | 4 |
| 1,07029 | 24 | 1,05086 | 17 | 1,03081 | 10 | 1,00948 | 3 |
| 1,06754 | 23 | 1,04805 | 16 | 1,02781 | 9 | 1,00632 | 2 |
| 1,06479 | 22 | 1,04524 | 15 | 1,02481 | 8 | 1,00316 | 1 |
| 1,06204 | 21 | 1,04325 | 14 | 1,02180 | 7 | | |
| 1,05929 | 20 | 1,03947 | 13 | 1,01880 | 6 | | |

## XVI. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlorcalcium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec, Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht | Salz-procente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,40330 | 40 | 1,28789 | 30 | 1,18222 | 20 | 1,08695 | 10 |
| 1,39150 | 39 | 1,27704 | 29 | 1,17250 | 19 | 1,07808 | 9 |
| 1,37970 | 38 | 1,26619 | 28 | 1,16277 | 18 | 1,06921 | 8 |
| 1,36790 | 37 | 1,25535 | 27 | 1,15305 | 17 | 1,06033 | 7 |
| 1,35610 | 36 | 1,24450 | 26 | 1,14332 | 16 | 1,05146 | 6 |
| 1,34430 | 35 | 1,23365 | 25 | 1,13360 | 15 | 1,04259 | 5 |
| 1,33302 | 34 | 1,22336 | 24 | 1,12427 | 14 | 1,03407 | 4 |
| 1,32174 | 33 | 1,21308 | 23 | 1,11494 | 13 | 1,02555 | 3 |
| 1,31045 | 32 | 1,20279 | 22 | 1,10561 | 12 | 1,01704 | 2 |
| 1,29917 | 31 | 1,19251 | 21 | 1,09628 | 11 | 1,00852 | 1 |

## XVII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Chlorbaryum an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. |
|---|---|---|---|
| 1,28267 | 26 | 1,12711 | 13 |
| 1,27017 | 25 | 1,11643 | 12 |
| 1,25736 | 24 | 1,10576 | 11 |
| 1,24455 | 23 | 1,09508 | 10 |
| 1,23173 | 22 | 1,08523 | 9 |
| 1,21892 | 21 | 1,07538 | 8 |
| 1,20611 | 20 | 1,06554 | 7 |
| 1,19458 | 19 | 1,05569 | 6 |
| 1,18305 | 18 | 1,04584 | 5 |
| 1,17152 | 17 | 1,03667 | 4 |
| 1,15999 | 16 | 1,02750 | 3 |
| 1,14846 | 15 | 1,01834 | 2 |
| 1,13778 | 14 | 1,00917 | 1 |

xBaCl × 1,174 = xBaCl2HO

## XVIII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 ° C. nach G. Th. Gerlach.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,11170 | 12 | 1,07375 | 8 | 1,03650 | 4 |
| 1,10246 | 11 | 1,06437 | 7 | 1,02736 | 3 |
| 1,09275 | 10 | 1,05500 | 6 | 1,01822 | 2 |
| 1,08325 | 9 | 1,04575 | 5 | 1,00911 | 1 |

$xNaOSO^3 \times 2{,}2676 = x\,NaO\,SO^3\,10HO$

## XIX. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 ° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,08305 | 10 | 1,04947 | 6 | 1,01635 | 2 |
| 1,07499 | 9 | 1,04105 | 5 | 1,00820 | 1 |
| 1,06644 | 8 | 1,03277 | 4 | | |
| 1,05690 | 7 | 1,02450 | 3 | | |

## XX. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an krystallisirtem und wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15 ° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Gehalt an krystall. Salze. ($MgO\,SO^3 7HO$) | Gehalt an wasserleerem Salze. | Spec. Gewicht. | Gehalt an krystall. Salze. ($MgO\,SO^3 7HO$) | Gehalt an wasserleerem Salze. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,28802 | 51,726 | 25 1/4 | 1,13945 | 26,634 | 13 |
| 1,28478 | 51,218 | 25 | 1,12806 | 24,585 | 12 |
| 1,27225 | 49,170 | 24 | 1,11668 | 22,536 | 11 |
| 1,25972 | 47,121 | 23 | 1,10529 | 20,487 | 10 |
| 1,24718 | 45,072 | 22 | 1,09454 | 18,439 | 9 |
| 1,23465 | 43,023 | 21 | 1,08379 | 16,390 | 8 |
| 1,22212 | 40,975 | 20 | 1,07304 | 14,341 | 7 |
| 1,21014 | 38,926 | 19 | 1,06229 | 12,292 | 6 |
| 1,19816 | 36,877 | 18 | 1,05154 | 10,244 | 5 |
| 1,18618 | 34,828 | 17 | 1,04123 | 8,195 | 4 |
| 1,17420 | 32,780 | 16 | 1,03092 | 6,146 | 3 |
| 1,16222 | 30,731 | 15 | 1,02062 | 4,097 | 2 |
| 1,45083 | 28,682 | 14 | 1,01031 | 2,049 | 1 |

## XXI. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von salpetersaurem Kali an Salz bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

| Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. | Spec. Gewicht. | Salz-procente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,14417 | 21,074 | 1,10701 | 16 | 1,06524 | 10 | 1,02566 | 4 |
| 1,14361 | 21 | 1,09977 | 15 | 1,05861 | 9 | 1,01924 | 3 |
| 1,13599 | 20 | 1,09286 | 14 | 1,05197 | 8 | 1,01283 | 2 |
| 1,12875 | 19 | 1,08596 | 13 | 1,04534 | 7 | 1,00641 | 1 |
| 1,12150 | 18 | 1,07905 | 12 | 1,03870 | 6 | | |
| 1,11426 | 17 | 1,07215 | 11 | 1,03207 | 5 | | |

## XXII. Tabelle über den Gehalt

einer Auflösung von Weinsäure an Weinsäurehydrat bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

| Spec. Gewicht. | Säure procente. | Spec. Gewicht. | Säure-procente. | Spec. Gewicht. | Säure-procente. | Spec. Gewicht. | Säure-procente. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,3220 | 57,9 | 1,2259 | 43 | 1,1393 | 28 | 1,0613 | 13 |
| 1,3159 | 57 | 1,2198 | 42 | 1,1338 | 27 | 1,0565 | 12 |
| 1,3093 | 56 | 1,2138 | 41 | 1,1282 | 26 | 1,0517 | 11 |
| 1,3027 | 55 | 1,2078 | 40 | 1,1227 | 25 | 1,0469 | 10 |
| 1,2961 | 54 | 1,2019 | 39 | 1,1175 | 24 | 1,0420 | 9 |
| 1,2894 | 53 | 1,1959 | 38 | 1,1124 | 23 | 1,0371 | 8 |
| 1,2828 | 52 | 1,1900 | 37 | 1,1072 | 22 | 1,0322 | 7 |
| 1,2762 | 51 | 1,1840 | 36 | 1,1020 | 21 | 1,0273 | 6 |
| 1,2696 | 50 | 1,1781 | 35 | 1,0969 | 20 | 1,0224 | 5 |
| 1,2632 | 49 | 1,1726 | 34 | 1,0917 | 19 | 1,0170 | 4 |
| 1,2568 | 48 | 1,1670 | 33 | 1,0865 | 18 | 1,0136 | 3 |
| 1,2504 | 47 | 1,1615 | 32 | 1,0813 | 17 | 1,0090 | 2 |
| 1,2441 | 46 | 1,1560 | 31 | 1,0761 | 16 | 1,0015 | 1 |
| 1,2377 | 45 | 1,1504 | 30 | 1,0709 | 15 | | |
| 1,2317 | 44 | 1,1449 | 29 | 1,0661 | 14 | | |

## XXIII. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen spec. Gewichten bei 14⁰ C. nach Carius.

| Spec. Gewicht. | Procente Ammoniak. | Spec. Gewicht. | Procente Ammoniak. | Spec. Gewicht. | Procente Ammoniak. | Spec. Gewicht. | Procente Ammoniak. | Spec. Gewicht. | Procente Ammoniak. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,8976 | 30,0 | 0,9133 | 24,0 | 0,9314 | 18,0 | 0,9520 | 12,0 | 0,9749 | 6,0 |
| 0,8981 | 29,8 | 0,9139 | 23,8 | 0,9321 | 17,8 | 0,9527 | 11,8 | 0,9757 | 5,8 |
| 0,8986 | 29,6 | 0,9145 | 23,6 | 0,9327 | 17,6 | 0,9534 | 11,6 | 0,9765 | 5,6 |
| 0,8991 | 29,4 | 0,9150 | 23,4 | 0,9333 | 17,4 | 0,9542 | 11,4 | 0,9773 | 5,4 |
| 0,8996 | 29,2 | 0,9156 | 23,2 | 0,9340 | 17,2 | 0,9549 | 11,2 | 0,9781 | 5,2 |
| 0,9001 | 29,0 | 0,9162 | 23,0 | 0,9347 | 17,0 | 0,9556 | 11,0 | 0,9790 | 5,0 |
| 0,9006 | 28,8 | 0,9168 | 22,8 | 0,9353 | 16,8 | 0,9563 | 10,8 | 0,9799 | 4,8 |
| 0,9011 | 28,6 | 0,9174 | 22,6 | 0,9360 | 16,6 | 0,9571 | 10,6 | 0,9807 | 4,6 |
| 0,9016 | 28,4 | 0,9180 | 22,4 | 0,9366 | 16,4 | 0,9578 | 10,4 | 0,9815 | 4,4 |
| 0,9021 | 28,2 | 0,9185 | 22,2 | 0,9373 | 16,2 | 0,9586 | 10,2 | 0,9823 | 4,2 |
| 0,9026 | 28,0 | 0,9191 | 22,0 | 0,9380 | 16,0 | 0,9593 | 10,0 | 0,9831 | 4,0 |
| 0,9031 | 27,8 | 0,9197 | 21,8 | 0,9386 | 15,8 | 0,9601 | 9,8 | 0,9839 | 3,8 |
| 0,9036 | 27,6 | 0,9203 | 21,6 | 0,9392 | 15,6 | 0,9608 | 9,6 | 0,9847 | 3,6 |
| 0,9041 | 27,4 | 0,9209 | 21,4 | 0,9400 | 15,4 | 0,9616 | 9,4 | 0,9855 | 3,4 |
| 0,9047 | 27,2 | 0,9215 | 21,2 | 0,9407 | 15,2 | 0,9623 | 9,2 | 0,9863 | 3,2 |
| 0,9052 | 27,0 | 0,9221 | 21,0 | 0,9414 | 15,0 | 0,9631 | 9,0 | 0,9873 | 3,0 |
| 0,9057 | 26,8 | 0,9227 | 20,8 | 0,9420 | 14,8 | 0,9639 | 8,8 | 0,9882 | 2,8 |
| 0,9063 | 26,6 | 0,9233 | 20,6 | 0,9427 | 14,6 | 0,9647 | 8,6 | 0,9890 | 2,6 |
| 0,9068 | 26,4 | 0,9239 | 20,4 | 0,9434 | 14,4 | 0,9654 | 8,4 | 0,9899 | 2,4 |
| 0,9073 | 26,2 | 0,9245 | 20,2 | 0,9441 | 14,2 | 0,9662 | 8,2 | 0,9907 | 2,2 |
| 0,9078 | 26,0 | 0,9251 | 20,0 | 0,9449 | 14,0 | 0,9670 | 8,0 | 0,9915 | 1,0 |
| 0,9083 | 25,8 | 0,9257 | 19,8 | 0,9456 | 13,8 | 0,9677 | 7,8 | 0,9924 | 1,8 |
| 0,9089 | 25,6 | 0,9264 | 19,6 | 0,9463 | 13,6 | 0,9685 | 7,6 | 0,9932 | 1,6 |
| 0,9094 | 25,4 | 0,9271 | 19,4 | 0,9470 | 13,4 | 0,9693 | 7,4 | 0,9941 | 1,4 |
| 0,9100 | 25,2 | 0,9277 | 19,2 | 0,9477 | 13,2 | 0,9701 | 7,2 | 0,9950 | 1,2 |
| 0,9106 | 25,0 | 0,9283 | 19,0 | 0,9484 | 13,0 | 0,9709 | 7,0 | 0,9959 | 1,0 |
| 0,9111 | 24,8 | 0,9289 | 18,8 | 0,9491 | 12,8 | 0,9717 | 6,8 | 0,9967 | 0,8 |
| 0,9116 | 24,6 | 0,9296 | 18,6 | 0,9498 | 12,6 | 0,9725 | 6,6 | 0,9975 | 0,6 |
| 0,9122 | 24,4 | 0,9302 | 18,4 | 0,9505 | 12,4 | 0,9733 | 6,4 | 0,9983 | 0,4 |
| 0,9127 | 24,2 | 0,9308 | 18,2 | 0,9512 | 12,2 | 0,9741 | 6,2 | 0,9991 | 0,2 |

## XXIV. Tabelle über den Siedpunkt wässeriger Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt nach Legrand (Gmelin's Handbuch I, S. 252).

(Unter dem Querstriche befindet sich der Siedpunkt der gesättigten Lösung.)

| Siedp. | Ca Cl | KO Ac | KO $CO^2$ | NaO $\overline{Ac}$ | NaO $NO^5$ | KO $NO^5$ | Am Cl | 2KO, $\bar{T}$ | Siedp. | Na Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 101° | 10,0 | 10,5 | 13,0 | 9,9 | 9,3 | 12,2 | 7,8 | 26,9 | 100,5° | 4,4 |
| 102 | 16,5 | 20,0 | 22,5 | 17,6 | 18,7 | 26,4 | 13,9 | 47,2 | 101 | 7,7 |
| 103 | 21,6 | 28,6 | 31,0 | 24,1 | 28,2 | 42,2 | 19,7 | 65,0 | 101,5 | 10,8 |
| 104 | 25,8 | 36,4 | 38,8 | 30,5 | 37,9 | 59,6 | 25,2 | 82,3 | 102 | 13,4 |
| 105 | 29,4 | 43,4 | 46,1 | 36,7 | 47,7 | 78,3 | 30,5 | 100,1 | 102,5 | 15,9 |
| 106 | 32,6 | 49,8 | 53,1 | 42,9 | 57,6 | 98,2 | 35,7 | 118,5 | 103 | 18,3 |
| 107 | 35,6 | 55,8 | 59,6 | 49,3 | 67,7 | 119,0 | 41,3 | 137,3 | 103,5 | 20,7 |
| 108 | 38,5 | 61,6 | 65,9 | 55,8 | 77,9 | 140,6 | 47,3 | 156,5 | 104 | 23,1 |
| 109 | 41,3 | 67,4 | 71,9 | 62,4 | 88,3 | 163,0 | 53,5 | 176,1 | 104,5 | 25,5 |
| 110 | 44,0 | 73,3 | 77,6 | 69,2 | 98,8 | 185,9 | 59,9 | 196,2 | 105 | 27,7 |
| 111 | 46,8 | 79,3 | 83,0 | 76,2 | 109,5 | 209,2 | 66,4 | 216,8 | 106 | 31,8 |
| 112 | 49,7 | 85,3 | 88,2 | 83,4 | 120,3 | 233,0 | 73,3 | 237,9 | 107 | 35,8 |
| 113 | 52,8 | 91,4 | 93,2 | 90,9 | 131,3 | 257,6 | 80,8 | 259,5 | 108 | 39,7 |
| 114 | 55,6 | 97,6 | 98,0 | 98,8 | 142,4 | 283,3 | 88,1 | 281,6 | 108,4 | 40,2 |
| 115 | 58,6 | 103,9 | 102,8 | 107,1 | 153,7 | 310,2 | 114,2°: | 114,7°: | | |
| 116 | 61,6 | 110,3 | 107,5 | 115,8 | 165,2 | 115,9°: | 88,9 | 296,2 | | |
| 117 | 64,6 | 116,8 | 112,3 | 125,1 | 176,8 | 335,1 | | | | |
| 118 | 67,6 | 123,4 | 117,1 | 134,9 | 188,6 | | | | | |
| 119 | 70,6 | 130,1 | 122,0 | 145,2 | 200,5 | | | | | |
| 120 | 73,6 | 136,9 | 127,0 | 156,1 | 212,6 | | | | | |
| 122 | 79,8 | 150,8 | 137,0 | 175,3 | 121°: | | | | | |
| 124 | 86,2 | 165,1 | 147,1 | 204,5 | 224,8 | | | | | |
| 126 | 92,4 | 180,1 | 157,3 | 124,4°: | | | | | | |
| 128 | 98,2 | 196,1 | 167,7 | 209,0 | | | | | | |
| 130 | 104,6 | 213,0 | 178,1 | | | | | | | |
| 132 | 110,9 | 230,6 | 188,8 | | | | | | | |
| 136 | 123,5 | 267,5 | 135°: | | | | | | | |
| 140 | 136,3 | 308,3 | 205,0 | | | | | | | |
| 144 | 149,4 | 354,9 | | | | | | | | |
| 148 | 163,2 | 407,9 | | | | | | | | |
| 152 | 178,1 | 467,6 | | | | | | | | |
| 156 | 194,3 | 534,1 | | | | | | | | |
| 160 | 212,1 | 607,4 | | | | | | | | |
| 164 | 231,5 | 687,6 | | | | | | | | |
| 168 | 252,8 | 775,0 | | | | | | | | |
| 172 | 276,1 | 169°: | | | | | | | | |
| 176 | 301,4 | 798,2 | | | | | | | | |
| 179,5 | 325,0 | | | | | | | | | |

## Tabelle XXV.

# Die abgekürzten Münz-, Maass- und Gewichtsbezeichnungen nach den amtlichen Bestimmungen.

### 1. Münzen.

| | | |
|---|---|---|
| Mark . . . . . | ℳ | 1 ℳ = 100 Pfennige. (Pf) |

### 2. Längenmaasse.

| | | |
|---|---|---|
| Meter . . . . | m | 1 km = 1000 m; 1 m = 0,001 km |
| Centimeter . . . | cm | 1 m = 100 cm; 1 cm = 0,01 m |
| Millimeter . . . | mm | 1 cm = 10 mm; 1 mm = 0,1 cm |
| Kilometer . . . | km | 1 m = 1000 mm; 1 mm = 0,001 m |

### 3. Flächenmaasse.

| | | |
|---|---|---|
| Quadratmeter. . | qm | 1 qm = 10000 qcm = 1000000 qmm |
| Quadratcentimeter | qcm | 1 qcm = 100 qmm; 1 qcm = 0,0001 qm |
| Quadratmillimeter | qmm | 1 a = 100 qm |
| Ar . . . . . . | a | 1 ha = 100 a = 10000 qm |
| Hektar . . . . | ha | 1 a = 0,01 ha |
| Quadratkilometer | qkm | 1 qm = 0,0001 ha |

### 4. Körpermaasse.

| | | |
|---|---|---|
| Kubikmeter . . | cbm | 1 hl = 100 l; 1 l = 0,01 hl |
| Liter . . . . . | l | 1 cbm = 1000000 ccm |
| Hektoliter . . . | hl | 1 ccm = 0,000001 cbm |
| Kubikcentimeter | ccm | 1 ccm = 1000 cmm |
| Kubikmillimeter . | cmm | 1 cmm = 0,001 ccm |

### 5. Gewichte.

| | | |
|---|---|---|
| Gramm . . . . | g | 1 kg = 1000 g; 1 g = 0,001 kg |
| Kilogramm . . . | kg | 1 t = 1000 kg; 1 kg = 0,001 t |
| Tonne . . . . . | t | |

# ALPHABETISCHE UEBERSICHT

der vorkommenden

## deutschen und lateinischen Benennungen.

# I.

## Uebersicht der vorkommenden deutschen Benennungen.

# II.

## Uebersicht der vorkommenden lateinischen Benennungen.

# Berichtigungen.

S. 7 Zeile 17 v. o. ist zu lesen 1,772 anst. 1772
,, 63 ,, 14 ,, ,, ,, ,, ,, § 274 anst. § 271
,, 63 ,, 18 u. 19 v. o. ,, ,, ,, S. 801 u. 812 anst. § 440 u. 445.
,, 68 ,, 9 v. o. ,, ,, ,, S. 801 anst. § 440
,, 81 ,, 2 ,, ,, ,, ,, ,, zäheflüssig anst. zähtflüssig
,, 100 ,, 20 ,, ,, ,, ,, ,, R. Böttger anst. A. Böttger
,, 148 ,, 30 v. u. ,, ,, ,, fällt anst. füllt
,, 169 ,, 9 ,, ,, ,, ,, ,, flockiger anst. fleckiger
,, 186 ,, 19 ,, ,, ,, ,, ,, S. 18 anst. S. 48
,, 215 ,, 11 ,, ,, ,, ,, ,, Nitroxylin anst. Pyropylin
,, 224 ,, 10 ,, ,, ,, ,, ,, § 127 anst. § 121
,, 240 ,, 22 ,, ,, ,, ,, ,, ob anst. ab
,, 247 ,, 4 v. o. ,, ,, ,, $H^{14}$ anst. $H^{11}$
,, 257 ,, 18 v. u. ,, ,, ,, Milchsäften anst. Michsäften
,, 277 ,, 16 ,, ,, ,, ,, ,, § 412 anst. 440
,, 304 ,, 7 ,, ,, ,, ,, ,, Badianöls anst. Baldrianöls
,, 374 ,, 6 ,, ,, ,, ,, ,, aufgefangen anst. aufgegangen
,, 385 ,, 4 v. o. ,, ,, ,, 9H anst. 9N
,, 397 ,, 31 ,, ,, ,, ,, ,, § 229 anst. § 228
,, 404 ,, 9 ,, ,, die Constitutionsformel des Dinitrophenylamins ist umzuändern in $\overset{H^2}{N}\left(C^{12}H^2{}_{(NO^4)^2}\right)'$
,, 405 ,, 1 ,, ,, ist zu lesen Am anst. Mm
,, 409 ,, 25 v. u. ,, ,, ,, gemacht anst. gemischt
,, 416 ,, 10 ,, ,, ,, ,, ,, grosser anst. grober
,, 444 ,, 6 ,, ,, ,, ,, ,, § 225 anst. § 224
,, 463 ,, 7 v. o. ,, ,, ,, Reaction anst. Reastion
,, 510 ,, 6 ,, ,, ,, ,, ,, heissen Lösung
,, 516 ,, 15 ,, ,, ,, ,, ,, S. 518 anst. 318
,, 525 ,, 5 v. u. ,, ,, ,, nah anst. noch
,, 561 ,, 25 ,, ,, ,, ,, ,, schwefelsaures anst. kohlensaure.
,, 579 ,, 25 ,, ,, ,, ,, ,, § 275 anst. 274
,, 602 ,, 14 ,, ,, ,, ,, ,, gefärbt anst. gefällt
,, 636 ,, 14 v. o. ,, ,, ,, rothes anst. gelbes.
,, 646 ,, 1 v. u. ist nach Wasserstoffgas einzuschalten: (vgl. S. 738)
,, 651 ,, 12 v. o. ist zu lesen 80,27 anst. 80
,, 659 ,, 19 ,, ,, ,, ,, ,, etwas Wasser
,, 678 ,, 25 v. u. ,, ,, ,, Cyanalkalimetallen
,, 696 ,, 8 v. o. ist zu setzen: wie 3 auf 2 Quecksilber anst. wie 1 : 2
,, 800 ,, 14 v. u. ist zu lesen Quecksilberoxyd anst. Quecksilber
,, 923 ist einzuschalten: Harnige Säure S. 890
,, 923 ,, ,, Harnsteine S. 890